

# **Modellierung der Partikelbildung in Flugzeugabgasfahnen**

Inaugural-Dissertation zur Erlangung  
des naturwissenschaftlichen Doktorgrades  
(Dr. rer. nat.)

Dem Fachbereich 8 (Chemie)  
der Universität Gesamthochschule Essen  
vorgelegt von

**Götz Georg Gleitsmann**

aus Krefeld

Essen, im März 2000

Tag der mündlichen Prüfung: 29.5.00

Vorsitzender: Prof. Dr. R. Boese

1. Gutachter: Prof. Dr. R. Zellner

2. Gutachter: Prof. Dr. G. Peschel

## Danksagungen

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Februar 1995 bis März 2000 am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Gesamthochschule Essen unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Reinhard Zellner. Herrn Prof. Zellner sei an dieser Stelle besonderer Dank ausgesprochen für sein fortwährendes Interesse an dieser Arbeit sowie die gewährte Möglichkeit, über den Rahmen der Aufgabenstellung hinaus auch eigene Vorstellungen zu verwirklichen. Herrn Prof. Dr. Gerhard Peschel danke ich für die Übernahme des Korreferats sowie zahlreiche, fruchtbare Diskussionen. Unserem Akademischen Oberrat, Herrn Dr. Ernst-Peter Röth sowie unserer Chefsekretärin, Frau Ursula Bernhard sei ein herzliches Dankeschön ausgesprochen für die zahllosen Hilfestellungen in wissenschaftlichen bzw. organisatorischen Fragen. Für den unverzichtbaren Informationsfluß in grundlegenden, aber auch in kleineren Dingen möchte ich in erster Linie meine beiden Kollegen Sylvia Erxleben und Holger Somnitz hervorheben, die mich in ihr Büro aufgenommen haben und mit denen mich auch über die kollegiale Zusammenarbeit hinaus vieles verbindet. Darüberhinaus hat Holger S. durch mehrfaches Gegenlesen dieser Arbeit zu ihrer Allgemeinverständlichkeit beigetragen. Bedanken möchte ich mich auch bei den Kollegen Jörn Lübben und Christian Mund für die gemeinsame Erörterung von Arbeiten, die, obwohl in der angedachten Form nicht mehr zur Ausführung gelangt, den Fortgang meiner Promotionsarbeit dennoch spürbar beeinflußt haben. Meiner Kollegin Frau Sabine Seisel möchte ich für die Zusammenarbeit im CHEMICON-Projekt danken sowie für kritisches Gegenlesen dieser Arbeit. Letzteres gilt auch für meinen Kollegen Swen Wagner. Auch den übrigen Mitgliedern des Arbeitskreises Prof. Zellner sei an dieser Stelle ein Dankeschön ausgesprochen. Ohne die finanzielle Unterstützung durch meine Eltern bis nach meinem Diplom wäre es ohnehin kaum möglich gewesen, den langen Weg bis zum ersten Gehalt ohne einschneidende Durststrecken unbeschadet zu überstehen!

# Inhalt

<b>1 Einleitung</b>	<b>5</b>
<b>2 Beschreibung des Modells</b>	<b>11</b>
2.1 Grundzüge der Hydrodynamik	11
2.2 Allgemeine Eigenschaften von Flugzeugabgasfahnen	16
2.3 Dynamik im Jetbereich	18
2.4 Chemische Prozesse in Flugzeugabgasfahnen	22
2.5 Wahl der Eingabeparameter für das BOAT-Modell	27
2.6 Grundzüge der Thermodynamik	30
2.6.1 Hauptsätze und Eigenschaften der Parameter	30
2.6.2 Thermodynamische Potentiale und ihre Verknüpfungen	31
2.6.3 Phasenübergänge	34
2.7 Mechanismen der Entstehung und des Wachstums von Partikeln	37
2.7.1 Grundzüge der Nukleationstheorie	38
2.7.2 Heterogenes Wachstum und Koagulation	41
<b>3 Ergebnisse</b>	<b>43</b>
3.1 Beschreibung der Partikelbildungsprozesse in Flugzeugabgasfahnen	43
3.1.1 Entstehung von $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ -Clustern	44
3.1.1.1 Homogene Nukleation der $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$ -Keime	44
3.1.1.2 Heterogenes Wachstum und Koagulation	47
3.1.2 Heterogene Kondensation von Wasserdampf auf Rußteilchen	50
3.1.2.1 Aktivierungsprozeß	50
3.1.2.2 Wachstum von Eis	52
3.2 Homogene Nukleation von $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$ -Gemischen	53
3.2.1 Einfluß von $\text{EI}^*(\text{H}_2\text{SO}_4)$ auf die Anzahldichten im Jetbereich	53
3.2.2 Modifikationen bei Berücksichtigung der Chemiionen	56
3.2.3 Größenverteilung am Ende des Jetbereichs	59
3.3 Wechselwirkung der homogenen und heterogenen Kondensation	62
3.3.1 Zeitliche Entwicklung der $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Konzentration	62
3.3.2 Beitrag der $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$ -Aerosole zur Rußaktivierung	66
3.4 Heterogene Kondensation auf Rußpartikeln	67
3.4.1 Vergleich für verschiedene $\text{EI}(\text{Ruß})$ und $\text{EI}^*(\text{H}_2\text{SO}_4)$	67
3.4.2 Abhängigkeit der Rußaktivierung von der Mindestbelegung mit $\text{H}_2\text{SO}_4$	71
3.4.3 Grenzen der $\text{SO}_x$ -Chemie	75
3.5 Abhängigkeit der heterogenen Kondensation von externen Parametern	76
3.5.1 Einfluß der Umgebungstemperatur	76
3.5.2 Einfluß des $\text{H}_2\text{O}$ -Gehalts in der Umgebung	82
3.6 Dampfdrücke des ternären Systems $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$	85
3.7 Einfluß der $\text{HNO}_3$ -Absorption auf die $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$ -Aerosole	89
3.7.1 Entwicklung des Wassergehalts im Jetbereich	89
3.7.2 Zusammensetzung der Cluster als Funktion von $T_u$ und $p_u(\text{H}_2\text{O})$	90
3.7.3 Einfluß von $p_u(\text{H}_2\text{O})$ auf Beginn und Effizienz der $\text{HNO}_3$ -Absorption	93
3.7.4 Einfluß der Umgebungstemperatur auf die $\text{HNO}_3$ -Absorption	96

<b>4 Zusammenfassung und Ausblick</b>	98
<b>Anhang 1: Gasphasenreaktionen und Geschwindigkeitskonstanten</b>	103
<b>Anhang 2: Eigenschaften von <math>\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3</math>-Gemischen</b>	106
A2.1 Dampfdrücke der Reinkomponenten $\text{H}_2\text{O}$ , $\text{H}_2\text{SO}_4$ und $\text{HNO}_3$	106
A2.2 Chemische Potentiale allgemeiner polynärer Gemische	107
A2.3 Bestimmung von $G(T,x)$ für flüssige $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ -Gemische	113
A2.3.1 Darstellung und Relationen	113
A2.3.2 Das binäre Randsystem $\text{H}_2\text{O}/\text{HNO}_3$	117
A2.3.2.1 Wichtung und Aufbereitung der Literaturdaten	118
A2.3.2.2 Erste Korrelationsstufe bezüglich $T$ und $x(\text{HNO}_3)$	121
A2.3.2.3 Zweite Korrelationsstufe: Extrapolation bis 205 K bzw. 394 K	123
A2.3.2.4 Dritte Korrelationsstufe: Feinabstimmung	126
A2.3.3 Das binäre Randsystem $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$	128
A2.3.3.1 Wichtung und Aufbereitung der Literaturdaten	128
A2.3.3.2 Erste Korrelationsstufe bezüglich $T$ und $x(\text{H}_2\text{SO}_4)$	129
A2.3.3.3 Zweite Korrelationsstufe: Extrapolation bis 200 K bzw. 400 K	130
A2.4 Oberflächenspannungen von $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ -Gemischen	133
A2.5 Dichten von $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ -Gemischen	134
<b>Quellenverzeichnis</b>	135

# 1 Einleitung

Der größte Teil des zivilen Flugverkehrs findet in der oberen Troposphäre bzw. der unteren Stratosphäre statt, d.h. in Höhen zwischen 8000 und 11000 m über NN. Durch die Verbrennung des Treibstoffs (1992: insgesamt  $1,36 \times 10^8$  t Kerosin) werden große Mengen an  $\text{CO}_2$  ( $4,20 \times 10^8$  t  $\text{a}^{-1}$ ) und  $\text{H}_2\text{O}$  ( $1,67 \times 10^8$  t  $\text{a}^{-1}$ ) emittiert [Lee *et al.*, 1994]. Verglichen mit dem natürlichen Wassergehalt der Troposphäre ( $\approx 10^{13}$  t) bzw. der Tropopausenregion ( $\approx 10^{11}$  t) wirkt dies auf den ersten Blick vernachlässigbar. Das emittierte Kohlendioxid leistet einen zusätzlichen Beitrag zum natürlichen und anthropogenen Treibhauseffekt der Erde.

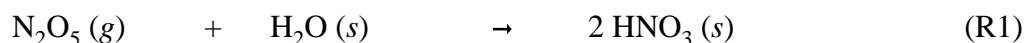
Aufgrund der hohen Temperaturen in den Brennkammern der Triebwerke werden weiterhin die Stickoxide NO ( $\approx 3$  g/kg Treibstoff) und  $\text{NO}_2$  ( $\approx 0,3$  g/kg Treibstoff) emittiert. Obwohl dieser Beitrag zur weltweiten anthropogenen  $\text{NO}_x$ -Produktion in der Atmosphäre mit 3% noch relativ klein erscheint, sind in der oberen Troposphäre/unteren Stratosphäre bereits 30% der gesamten  $\text{NO}_x$ -Menge auf den Flugverkehr zurückzuführen [Schumann, 1997]. Die emittierten  $\text{NO}_x$ -Verbindungen üben einen Einfluß auf den Ozongehalt der Troposphäre aus [Beck *et al.*, 1992; Johnson *et al.*, 1992; Zellner, 1999].

**Partikelbildung und ihr Einfluß auf die Atmosphäre.** Aufgrund der in der oberen Troposphäre/unteren Stratosphäre vorherrschenden sehr niedrigen Umgebungstemperaturen zwischen  $-60$  und  $-40$  °C, der vorhandenen natürlichen  $\text{H}_2\text{O}$ -Sättigung sowie der durch die Triebwerke freigesetzten großen Mengen an Wasserdampf entstehen in diesen Höhen häufig sichtbare Kondensstreifen, die aus Eispartikeln bestehen und deren Lebensdauern mitunter in der Größenordnung von mehreren Stunden liegen. Eine weiträumige Verteilung der Keime dieser Eispartikel durch Diffusionsprozesse führt zu einer Verstärkung der Zirrenbildung, die sich in häufig durchflogenen Regionen zur Zeit auf etwa 0,5% beläuft [Strauss *et al.*, 1994]. Der Hauptgrund für diese bereits spürbare Erhöhung liegt darin, daß einmal aktivierte Wolkenkondensationskeime (*engl.*: Cloud Condensation Nuclei, CCN) auch nach vorübergehender Abgabe jeglichen Wassers weiterhin aktiv bleiben. Somit können sie, abhängig von der zeitlichen und lokalen Entwicklung der meteorologischen Parameter sowie ihrer Verweildauer in der oberen Troposphäre, einen erneuten Beitrag zur Bildung von Zirruswolken leisten.

Die klimatischen Auswirkungen der zusätzlich in die Atmosphäre eingebrachten Eispartikel liegen in einer erhöhten Reflektion sowohl des einfallenden Sonnenlichts als auch der von

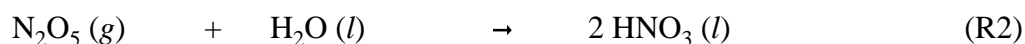
der Erdoberfläche abgegebenen Wärmestrahlung. Im Hinblick auf zusätzliche Beiträge zum letztgenannten Treibhauseffekt errechneten *Strauss et al.* [1994] einen Anstieg der Durchschnittstemperatur um  $\Delta T = 0,03$  K. Dieser Wert bezieht sich auf den o.g. Gesamtbeitrag der Kondensstreifen zu den Zirruswolken von 0,5%. Insgesamt haben die durch den Luftverkehr in die Atmosphäre eingebrachten Kondensationskeime einen meßbaren Einfluß auf die Strahlungsbilanz der Erde.

Ein weiterer atmosphärisch relevanter Effekt sind heterogene chemische Reaktionen auf den Oberflächen der Eispartikel. Eines der wichtigsten Beispiele hierfür ist die Umsetzung von  $\text{N}_2\text{O}_5$  (g) zu  $\text{HNO}_3$  (s), welche eine Reaktionswahrscheinlichkeit von  $\gamma = 0,01$  aufweist und folgendermaßen abläuft [*DeMore et al.*, 1997; *Zlondo et al.*, 1997, 1998]:



Da  $\text{N}_2\text{O}_5$  in der Gasphase mit  $\text{NO}_2$  und  $\text{NO}_3$  im Gleichgewicht steht, stellt diese Reaktion eine Senke der letzteren beiden Komponenten dar.

Abgesehen von Eispartikeln entstehen im Nachlauf von Düsenflugzeugen auch flüssige  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$ -Aerosole durch homogene Nukleation. Wie in den letzten Jahren durch Feldmessungen und Laborstudien gezeigt werden konnte, leisten auch diese einen Beitrag zum heterogenen Abbau einiger atmosphärisch relevanter Spurengase. Das wichtigste Beispiel für solche Reaktionen ist wiederum die Absorption von  $\text{N}_2\text{O}_5$ , welches in die Flüssigphase eindringt und dort zu Salpetersäure umgewandelt wird. Die Reaktionswahrscheinlichkeit liegt mit  $\gamma = 0,1$  wesentlich höher als auf Eisoberflächen [*Hanson und Ravishankara*, 1991; *Fried et al.*, 1994; *DeMore et al.*, 1997]. Es gilt:



**Atmosphärische Verweildauer der Partikel.** Um quantitative Aussagen über Beiträge der flugverkehrsbedingten Eis- bzw.  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$ -Partikel zum Strahlungs- bzw. Stoffhaushalt der Atmosphäre treffen zu können, muß auch die atmosphärische Verweildauer ( $\tau$ ) dieser Partikel berücksichtigt werden. Letztere hängt im wesentlichen von drei Effekten ab. Die Sedimen-

tation im Schwerfeld der Erde ( $F_g$ ) unterliegt dem Stokes'schen Gesetz, welches die Form  $F_r = -6\pi\eta r_p v$  hat. Wegen  $F_r = -F_g = -(4\pi/3)\rho g r_p^3$  stellt sich eine Fallgeschwindigkeit ein, die proportional zu  $r_p^2$  ist. Hieraus sieht man sofort, daß  $\tau \sim r_p^{-2}$  gilt und somit die größten Partikel recht schnell aus der Atmosphäre entfernt werden. Bei den kleinsten Partikeln hingegen kann die Sedimentation vernachlässigt werden, da ihre Verweildauer durch die thermische Koagulation begrenzt wird. Diese nimmt mit abnehmendem Radius zu, da die freie Weglänge proportional zu  $r_p^{-2}$  ist. Für die atmosphärische Lebensdauer kleiner Partikel ergibt sich daher  $\tau \sim r_p^2$ . Der dritte Effekt ist das Auswaschen von Aerosolen durch Niederschläge. Unter gleichzeitiger Berücksichtigung aller drei Einflüsse wurde durch *Jaenicke* [1978] eine Näherungsformel vorgeschlagen, welche folgende Form hat:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_0} \left[ \left( \frac{r_p}{r_0} \right)^2 + \left( \frac{r_0}{r_p} \right)^2 \right] + \frac{1}{\tau_n} \quad (1)$$

Hierbei sind  $\tau_0 = 1,28 \times 10^8$  s ( $\approx 4$  Jahre) bzw.  $r_0 = 0,3$   $\mu\text{m}$  empirische Parameter, die sich aus dem Anpassen von Gl. (1) an bereits bekannte Lebensdauern atmosphärischer Aerosole in ca. 2000 m Höhe ergaben [*Jaenicke*, 1978]. Aufgrund der großen Höhen von ca. 10000 m kann im Falle der durch den Flugverkehr eingebrachten Aerosole das niederschlagsbedingte Auswaschen vernachlässigt werden. Somit ergibt sich  $\tau_n \rightarrow \infty$ , und das letzte Glied in Gl. (1) übt keinerlei Einfluß aus. Nimmt man beispielweise für die durch den Flugverkehr in die Atmosphäre eingebrachten Ruß- bzw. Eispartikel typische Anfangs- und Enddurchmesser von  $r_p = 30$  nm bzw. 3  $\mu\text{m}$  an, so ergäbe sich eine atmosphärische Verweildauer von etwa zwei Monaten. Für größere bzw. kleinere Partikel ergeben sich nach Gl. (1) kürzere Lebensdauern. Im Falle flüssiger  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$ -Aerosole sei jedoch angemerkt, daß sich die kürzeren Lebensdauern lediglich auf Partikel mit  $d < 20$  nm beziehen. Letztere wachsen durch Koagulation jedoch weiter an und können daher ebenfalls atmosphärische Lebensdauern von mehreren Wochen erreichen.

**Flugzeugabgasfahnen: Stand der Forschung.** Als Reaktion auf ihre zunehmende Bedeutung für die Strahlungs- und Stoffbilanz der Atmosphäre wurde die Partikelbildung im Nachlauf von Flugzeugen zum Gegenstand zahlreicher Modellrechnungen, Laborstudien und



Flugexperimente. Erste theoretische Ansätze gingen noch von der homogenen Nukleation von  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$ -Tröpfchen als Hauptursache aus. Durch *Kärcher et al.* [1995] wurde bereits deutlich herausgestellt, daß die Oxidation von  $\text{SO}_2$  zu  $\text{SO}_3$  unter Bildung von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  sowie die anschließende Entstehung von  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ -Tröpfchen durch homogene Nukleation speziell für niedrige und mittlere Schwefelgehalte im Treibstoff niemals zu ausreichend hohen Partikeldichten bzw. -durchmessern führen kann, wie sie für die Sichtbarkeit von Kondensstreifen erforderlich wären. Letztere erfordert nämlich eine optische Dicke von  $\delta \geq 0,02$ , welche folgendermaßen definiert ist [*Schumann et al.*, 1996]:

$$\delta = D\pi r_p^2 Q_{\text{ext}} n_p \quad (2)$$

Hierbei bezeichnet  $D$  [m] den Durchmesser der Abgasfahne,  $r_p$  [m] den Partikeldurchmesser,  $n_p$  [ $\text{m}^{-3}$ ] die Anzahldichte der Partikel und  $Q_{\text{ext}}$  ihren optischen Extinktionskoeffizienten, der dimensionslos ist und für wäßrige Schwefelsäure bei ca.  $4 \times 10^{-8}$  liegt. Im Falle der durch *Kärcher et al.* [1995] modellierten Abgasfahnen mit  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$ -Aerosolen ( $D \approx 10$  m;  $r_p \leq 1$  nm;  $n_p \leq 10^8 \text{ cm}^{-3}$ ) ergäbe sich nach Gl. (2) eine optische Dicke von weniger als  $1,26 \times 10^{-10}$ . Weiterhin hängen bei einer Beschränkung auf die homogene Nukleation die berechneten Anzahldichten der  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$ -Aerosole sehr stark vom Schwefelgehalt des Treibstoffs und somit vom  $\text{SO}_2$ -Emissionsindex (kurz: EI( $\text{SO}_2$ )) ab. Ähnliche Schlußfolgerungen wurden auch in der folgenden Zeit gezogen [*Kärcher*, 1996; *Brown et al.*, 1996a; *Taleb et al.*, 1997; *Kärcher*, 1998; *Kärcher et al.*, 1998a]

Da die Entstehung von Eispartikeln in der erforderlichen Anzahldichte durch die homogene Nukleation nicht erklärt werden konnte, mußten auch andere Mechanismen in Betracht gezogen werden. In den letzten Jahren wurde daher die heterogene Kondensation von Wasserdampf auf emittierten Rußpartikeln diskutiert. Das Hauptproblem hierbei war, daß Ruß in der Regel als hydrophob anzusehen ist. In Laborstudien konnte allerdings nachgewiesen werden, daß Rußpartikel durch die Adsorption von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ihre Hydrophobizität verlieren können [*Wyslouzil et al.*, 1994; *Lammel und Novakov*, 1995]. Aufgrund der ohnehin emittierten Schwefelsäure stand hiermit eine plausible Erklärung für die Aktivierung von Triebwerksruß zur Ver-

fügung. Insgesamt folgt, daß die Anzahl der Eispartikel im wesentlichen diejenigen der Rußpartikel entsprechen muß und der SO<sub>2</sub>-Emissionsindex nicht einfließen sollte.

Wie in jüngerer Zeit durchgeführte *in-situ*-Messungen in Flugzeugabgasfahnen allerdings gezeigt haben, hängen sowohl das Einsetzen der Partikelbildung als auch die tatsächlichen Anzahldichten nur sehr schwach von EI(SO<sub>2</sub>) ab [Busen und Schumann, 1995; Schumann et al., 1996]. Allerdings wurden für hohe EI(SO<sub>2</sub>) in der gealterten Abgasfahne kleinere, dafür aber etwas zahlreichere Teilchen nachgewiesen. Als Ursache für diesen Effekt wurde für schwefelreichen Treibstoff auf eine höhere Anzahl aktiver Kondensationskeime geschlossen mit der Folge, daß sich der zur Verfügung stehende Wasserdampf schneller verbraucht [Schumann et al., 1996]. Zusammenfassend läßt sich aus diesen Experimenten erkennen, daß die Entstehung flüssiger und fester Partikel in Flugzeugabgasfahnen schwach, aber dennoch eindeutig vom Schwefelgehalt des Treibstoffs abhängt. Mit diesem Befund müßte die Schlußfolgerung im letzten Abschnitt noch leicht modifiziert werden.

In letzter Zeit wurde auch diskutiert, inwiefern in der Brennkammer des Triebwerks entstehende, geladene Teilchen (sog. Chemiionen) bei der Partikelbildung eine Rolle spielen können. Im Rahmen von *in-situ*-Experimenten im Flug bzw. in Testständen am Boden wurden einfach negativ geladene Ionen mittels Massenspektrometern detektiert und als  $\text{HSO}_4^- \cdot k \text{ H}_2\text{SO}_4$  ( $0 \leq k \leq 2$ ) identifiziert [Arnold et al., 1998]. Ferner nimmt man an, daß es sich bei den positiv geladenen Ionen um organische Verbindungen handelt. Aufgrund der Dipol/Monopol-Wechselwirkung zwischen neutralen und geladenen Teilchen führt die Berücksichtigung von Chemiionen zu einem erheblich schnelleren Wachstum der Aerosole und somit auch zu größeren Partikeldurchmessern [Yu und Turco, 1997; Kärcher, 1998; Yu et al., 1998]. Wie Yu und Turco [1997] weiterhin gezeigt haben, können die durch Fahey et al. [1995] beobachteten Größenverteilungen insbesondere dann reproduziert werden, wenn am Triebwerksausgang eine Ionenkonzentration von mindestens  $10^8 \text{ cm}^{-3}$  angenommen wird. Weitere *in-situ*-Messungen wurden von Schröder et al. [1998] durchgeführt. Parallel hierzu führten Kärcher et al. [1998b] Modellrechnungen durch, in denen die relative Bedeutung der verschiedenen Wachstumsmechanismen analysiert wurde. Ferner erfolgte eine Variation der anfänglichen Konzentration der Chemiionen.

**Ziele dieser Arbeit.** Wie soeben gezeigt wurde, spielen bei der Partikelbildung in Flugzeugabgasfahnen mehrere Effekte eine Rolle. Diese wurden in der Vergangenheit häufig isoliert

betrachtet, was jedoch zu Einbußen in ihrer quantitativen Aussagekraft führen kann. Quantitative Aussagen zu atmosphärischen Quellenstärken lassen sich im Grunde nur dann herleiten, wenn Gasphasenchemie und Partikelbildung als Ganzes betrachtet werden. Dies bedeutet wiederum, daß viele übliche Vereinfachungen aufgegeben werden müssen. Hierzu zählt u.a. die Annäherung der Abgasfahne durch Boxmodelle. Speziell in der frühen Abgasfahne herrschen in radialer Richtung nämlich noch große Temperatur- und Konzentrationsgradienten, die sich erst allmählich abbauen.

Ein Hauptziel der vorliegenden Arbeit war es daher, sowohl die Gasphasenchemie in Flugzeugabgasfahnen als auch die Aerosoldynamik orts aufgelöst darzustellen. Dies ist deshalb von großer Bedeutung, da beide Prozesse empfindlich von der lokalen Temperatur abhängen und unterschiedliche Abkühlungsraten auf der Mittelachse bzw. im äußeren Bereich der Abgasfahne durchaus einen Einfluß haben können. Auf der anderen Seite war darauf zu achten, daß sich die Rechnungen in einem noch angemessenen Zeitrahmen durchführen ließen. Um beide Vorgaben erfüllen zu können, war ein durch die NASA bzw. das DLR zur Verfügung gestelltes radialsymmetrisches Modell [*Dash und Pergament, 1978; Beier und Schreier, 1992*] entsprechend anzupassen. Dies geschah zunächst durch das Entfernen überflüssiger Ein- und Ausgaberoutinen sowie die Erweiterung der Datenstruktur auf eine größere Anzahl von Reaktionstypen, Reaktionsgleichungen und Reaktanden.

Der umfangreichste Punkt war jedoch die Programmierung neuer Routinen, mit denen für jede radiale Koordinate die Bildung bzw. das Wachstum der Partikel berechnet werden können. Hierbei waren alle bislang bekannten Effekte zu berücksichtigen. Insgesamt waren hierdurch größere Eingriffe in die Datenstruktur des Programms erforderlich. Da sowohl die homogene Nukleation als auch die heterogene Kondensation beträchtliche Mengen an  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  verbraucht, durfte ihre Rückwirkung auf die Gasphasenchemie nicht vernachlässigt werden. Insbesondere war zu berücksichtigen, daß die Zusammensetzung der Aerosole an die sich ändernden lokalen physikalischen Bedingungen stetig anzupassen ist.

Aufgrund ihrer Bedeutung für heterogene chemische Reaktionen war im homogenen Kondensationsweg die Aufnahme von  $\text{HNO}_3$  mit zu berücksichtigen. Dies ist allein schon deswegen wichtig, weil es einen Einfluß auf die Effizienz von Reaktion (R2) ausübt. Auch hier mußte die Rückwirkung auf die Gasphase einbezogen werden.

## 2 Beschreibung des Modells

### 2.1 Grundzüge der Hydrodynamik

Sowohl die Expansion als auch die Temperaturrelaxation einer Flugzeugabgasfahne basieren auf turbulenten Transportprozessen, die sich aus der Hydrodynamik herleiten lassen. Daher sollen zunächst die grundlegenden hydrodynamischen Beziehungen [Seinfeld, 1986; Greiner und Stock, 1991] vorgestellt werden. Grundsätzlich sind Massendichten ( $\rho$ ), Strömungsgeschwindigkeiten ( $\vec{v}$ ), Drücke ( $p$ ) und Temperaturen ( $T$ ) Funktionen von Ort und Zeit. Die Massenbilanz der Spezies  $s$  wird zunächst durch die verallgemeinerte Kontinuitätsgleichung sichergestellt:

$$\frac{\partial \rho_s}{\partial t} + \nabla \vec{j}_s = q_s \quad ; \quad \text{mit } \vec{j}_s = \rho_s \vec{v} \quad (3)$$

Hierbei bedeutet  $q_s$  die Produktions- bzw. Vernichtungsrate der Spezies  $s$  durch chemische Reaktionen.

**Impulsbilanz.** Die hydrodynamische Bewegungsgleichung wurde erstmals von Euler hergeleitet und stellt im Prinzip eine Anpassung der Newton'schen Gleichung  $K_i = m(dv_i/dt)$  dar. Da  $\vec{v}$  auch vom Ort abhängt, muß bei Zeitableitungen zusätzlich die Kettenregel angewendet werden, und es gilt  $d\vec{v}/dt = (\partial/\partial t + \vec{v} \cdot \nabla)\vec{v}$ . Während der  $\partial/\partial t$ -Term die explizite Zeitabhängigkeit von  $\vec{v}$  beschreibt, repräsentiert  $\vec{v} \cdot \nabla$  den Impulstransport durch Konvektion.

Mechanische Einflüsse auf das Strömungsfeld werden hauptsächlich durch den Druck und die viskose Reibung ausgeübt. Um zu lokalen Aussagen zu kommen, betrachten wir zunächst den Einfluß dieser Kräfte auf ein Volumenelement  $\delta V$ . Während der Druck überall senkrecht zur Oberfläche von  $\delta V$  wirkt, weist die Reibung auch tangentielle Komponenten auf. Da es sich in beiden Fällen um flächenbezogene Kraftdichten handelt, ergibt eine Integration über die Oberfläche von  $\delta V$  den gesuchten Kraftbeitrag. Mit Hilfe des Gauss'schen Integralsatzes folgt für die  $i$ -te Komponente:

$$\delta K_i = \oint_{\delta V} \vec{\kappa}_i d\vec{F} = \int_{\delta V} \nabla \vec{\kappa}_i dV \quad ; \quad \text{mit } \vec{\kappa}_i = (\kappa_{i1}, \kappa_{i2}, \kappa_{i3}) \quad (4)$$

Hierbei ist  $(\kappa_{ik})$  ein allgemeiner Kraftdichtetensor. Dieser hat für die Druckkraft die einfache Diagonalform  $(\phi_{ik}) = p \cdot (E_3)$ , wobei  $(E_3)$  die Einheitsmatrix ist. Im Falle der viskosen Reibungskräfte hingegen wird angenommen, daß ihre Komponenten proportional zu den ersten Geschwindigkeitsableitungen in transversaler Richtung sind [Greiner und Stock, 1991]. Eine zweckmäßige Definition des Reibungstensors lautet daher:

$$\chi_{ik} = \eta \left( \frac{\partial v_i}{\partial x_k} + \frac{\partial v_k}{\partial x_i} - \frac{2}{3} \delta_{ik} \nabla \vec{v} \right) \quad ; \quad \text{wobei } \chi_{ik} = \chi_{ki} \quad (5)$$

Hierbei ist  $\eta$  [ $\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$ ] die Viskosität des strömenden Mediums, und  $\delta_{ik}$  ist das Kronecker-Delta. Man sieht, daß der Tensor  $(\chi_{ik})$  gegenüber Vertauschungen zweier Raumrichtungen invariant ist.

Unter Berücksichtigung des Druckgradienten sowie der viskosen Reibung hat die Navier-Stokes'sche Bewegungsgleichung schließlich die Form

$$\rho \frac{d\vec{v}}{dt} = \rho \left( \frac{\partial}{\partial t} + \vec{v} \cdot \nabla \right) \vec{v} = -\nabla p + \eta \left( \Delta \vec{v} + \frac{1}{3} \nabla (\nabla \vec{v}) \right) \quad (6)$$

**Energiebilanz.** Die örtliche und zeitliche Änderung der Temperatur wird durch eine weitere Gleichung vorgegeben, wobei  $u(\vec{x}, t) = C_v T(\vec{x}, t)/V$  die Innere Energiedichte des Systems bezeichnet. In Analogie zu Gl. (6) beschreibt die substantielle Ableitung  $(\partial/\partial t + \vec{v} \cdot \nabla)$  auf der linken Seite dieser Gleichung die explizite Zeitabhängigkeit von  $u(\vec{x}, t)$  sowie die konvektive Wärmeleitung. Für die ebenfalls auftretende diffusive Wärmeleitung wird angenommen, daß die entsprechende Stromdichte  $\vec{j}_u$  [ $\text{J m}^{-2} \text{s}^{-1}$ ] die Form  $\vec{j}_u = \lambda \nabla u$  hat. Hierbei ist  $\lambda$  [ $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ ] der Wärmeleitungskoeffizient. Für ein Volumenelement  $\delta V$  folgt

$$\delta u_\lambda = \lambda \oint_{\delta V} \nabla u d\vec{F} = \lambda \int_{\delta V} \nabla (\nabla u) dV = \lambda \int_{\delta V} \Delta u dV \quad (7)$$

Weiterhin muß aufgrund der Reibungsterme in Gl. (6) die Energiedissipation berücksichtigt werden. Mit Hilfe des in Gl. (5) definierten Reibungstensors ( $\chi_{ik}$ ) läßt sich ein Energiestromvektor pro Fläche definieren, dessen Komponenten die Form  $w_k = \sum_i v_i \chi_{ik}$  und die Einheit  $[\text{J m}^{-3} \text{s}^{-1}]$  haben [Greiner und Stock, 1991]. Der Gauss'sche Satz liefert dann für die Verlustleistung im Volumenelement  $\delta V$ :

$$\delta P = \oint_{\delta V} \vec{w} d\vec{F} = \int_{\delta V} \nabla \vec{w} dV = \frac{1}{\eta} \int_{\delta V} \left( \frac{1}{2} \sum_{i,k=1}^3 \chi_{ik}^2 + \sum_{i=1}^3 v_i \nabla \chi_i - \frac{2}{3} (\nabla \vec{v})^2 \right) dV \quad (8)$$

Insgesamt ergibt sich für die räumliche und zeitliche Änderung der Inneren Energiedichte respektive Temperatur folgender Ausdruck:

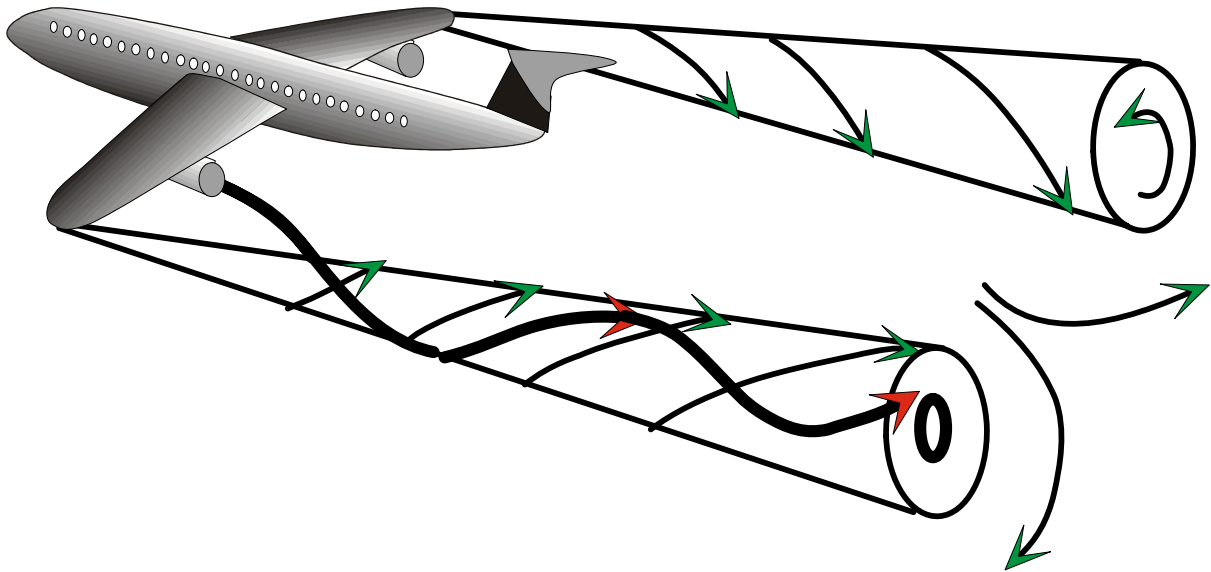
$$\frac{du}{dt} = \left( \frac{\partial}{\partial t} + \vec{v} \cdot \nabla \right) u = \lambda \Delta u - \nabla \vec{w} - p \nabla \vec{v} + \sum_{s=1}^n Q_s \quad (9)$$

Während  $-p \nabla \vec{v}$  der Energieänderung durch Volumenarbeit (Kompression) entspricht, ist  $\sum_s Q_s$  ein Maß für die durch chemische Reaktionen (s. unten) zusätzlich erzeugte oder verbrauchte Wärme.

**Erhaltung der Wirbelstärke.** Die Navier-Stokes'sche Gleichung erlaubt auch die Ausbildung geschlossener Stromlinien, sogenannter Wirbel. Zunächst einmal soll die Zirkulation  $\Gamma$  definiert werden:

$$\Gamma = \oint_{\delta F} \vec{v}(\vec{x}, t) d\vec{x} = \int_{\delta F} \nabla \times \vec{v}(\vec{x}, t) d\vec{F} \quad (10)$$

Dies ist im wesentlichen der Stokes'sche Integralsatz. Die Größe  $\vec{w} = \frac{1}{2} \nabla \times \vec{v} = \frac{1}{2} \text{rot } \vec{v}$  wird als Wirbelstärke bezeichnet. Bewegen sich die Moleküle auf einer Kreisbahn mit Radius  $r$ , so gilt  $v = \omega r$ . In diesem Fall geht das Linienintegral in Gl. (10) über in  $\Gamma = 2\pi \omega r^2$ .



**Abb. 1** Schematische Darstellung der Randwirbel im Nachlauf eines Flugzeugs, inklusive des Einrollens der Abgasstrahlen. Durch das Mitreißen umliegender Luftschichten verbreitern sich die Wirbel, bis sie einander berühren [Gerz *et al.*, 1998].

Eine unmittelbare Folge der Drehimpulserhaltung ist, daß  $\vec{w}$  auch dann eine Erhaltungsgröße ist, wenn sich die radiale Ausdehnung des Wirbels im Laufe der Zeit ändert. Insgesamt stellen Wirbel sehr stabile Teilsysteme in Fluiden dar. Nach den Helmholtz'schen Wirbelsätzen jedoch können Wirbel innerhalb eines fluiden Mediums weder entstehen noch verschwinden [McCormick, 1979; Greiner und Stock, 1991]. Dies hat zur Folge, daß Wirbellinien nur auf den Grenzflächen des Mediums oder im Unendlichen enden können.

Ein wichtiges Beispiel hierfür ist die in Abb. 1 gezeigte Wirbelschleppe im Nachlauf eines Flugzeugs. Sobald sich das Flugzeug in Bewegung setzt, bildet sich um das Tragflächenprofil eine Zirkulation  $\Gamma_{auf}$  parallel/antiparallel zur Flugrichtung aus. Dieser entspricht wiederum ein Wirbelvektor  $\vec{w}_{auf}$  quer zur Flugrichtung. Für das Längenelement  $b$  einer unendlich langen Tragfläche resultiert daraus eine Auftriebskraft der Größe  $K_{auf} = -\rho \Gamma_{auf} v b$  [McCormick, 1979; Greiner und Stock, 1991]. Hierbei ist  $v$  die Geschwindigkeit des Flugzeugs und  $\rho$  die Dichte der durchflogenen Luft. Identifiziert man weiterhin  $b$  mit der Spannweite des Flugzeugs und  $K_{auf} = mg$  mit seiner Gewichtskraft, so folgt  $\Gamma_{auf} = mg/(\rho v b)$ .

Da eine reale Tragfläche jedoch nur eine endliche Länge besitzt, müssen an ihren äußeren Enden die Auftriebskräfte verschwinden. Für den o.g. Transversalwirbel  $\vec{w}_{auf}$  bedeutet dies,

daß er über die Enden der Tragflächen hinaus weiterlaufen und seine Richtung ändern muß. Somit bildet sich im Nachlauf des Flugzeugs ein Paar gegenläufiger Wirbel aus, welche an den Tragflächenenden beginnen. Wegen der aus Gl. (10) gezogenen Schlüsse kann die Kreisfrequenz der beiden Randwirbel wie folgt ausgedrückt werden:

$$\omega = \frac{mg}{2\pi r^2 \rho v b} \quad (11)$$

Der Drehsinn dieser beiden Wirbel zeigt zur Flugzeugmitte hin, sodaß sich dort insgesamt ein abwärts gerichtetes Moment ergibt [Dürbeck und Gerz, 1996; Gerz et al., 1998].

**Turbulenz.** Eine wichtige Rolle in fluiden Medien spielt die Turbulenz. Dies gilt insbesondere für die Gasphase, wo die molekularen Viskositäten durchweg sehr klein sind. Daher gewinnt der konvektive Term ( $\vec{v} \cdot \nabla \vec{v}$ ) in Gl. (6) an Bedeutung, und der Hauptbewegung überlagerte kleine Schwankungen (Nebenbewegungen) können sich selbst verstärken. Dies sieht man sofort ein, wenn man sich die Strömungsgeschwindigkeit durch  $\vec{v} = \vec{v}_0 + \delta \vec{v}$  dargestellt denkt. Hierbei ist  $\vec{v}_0$  der ungestörte Anteil, und  $\delta \vec{v}$  ist die Störung. Durch diese Zerlegung zerfällt der konvektive Term in Gl. (6) in vier Summanden [Großmann, 1995]. Hiervon leistet der Störungsanteil  $(\delta \vec{v} \cdot \nabla) \vec{v}$  den Hauptbeitrag zur Turbulenz. Anschaulich gesprochen handelt es sich hierbei um einen Transport der Hauptströmung durch die Störung. Hierdurch werden große Mengen an Impuls in eine gegenüber dem ungestörten Fall veränderte Richtung umgeleitet [Großmann, 1995]. Insgesamt führt also die Turbulenz trotz des deterministischen Charakters von Gl. (6) zu einem chaotischen Verhalten der Strömung.

Aufgrund der starken, konvektionsbedingten Durchmischung (sog. turbulente Diffusion) stellt sich ein Impulsausgleich ein, der im Vergleich zum laminaren Fall wesentlich effizienter ist [Großmann, 1995]. Im makroskopischen Sinne kann dieser Effekt ähnlich wie die viskose Reibung behandelt werden. Diese Vereinfachung hat den Vorteil, daß Gl. (6) ihre Form beibehalten kann. Lediglich die molekulare Viskosität muß durch die turbulente ersetzt werden. Hierfür wird angenommen, daß sie proportional zu den ersten und zweiten Ableitungen der Geschwindigkeit in transversaler Richtung ist. Es gilt also



$$\eta_t = \rho l^2 \left| \frac{\partial v_x}{\partial r} \right| + \rho l^3 \left| \frac{\partial^2 v_x}{\partial r^2} \right| \quad (12)$$

Da generell  $\eta_t > 0$  gelten muß, tauchen in Gl. (12) die Geschwindigkeitsableitungen in Form ihrer Absolutbeträge auf.  $l$  bezeichnet weiterhin die typische Wirbelgröße und somit die charakteristische Ausdehnung des turbulenten Bereichs. Der turbulente Wärmeleitungskoeffizient  $\lambda_t$  ist seinerseits proportional zu  $\eta_t$ , und es gilt  $\lambda_t = \text{Pr } \eta_t$  [Kohlrausch, 1968]. Hierbei ist  $\text{Pr}$  die dimensionslose Prandtl'sche Zahl, die für Luft über einen großen Temperaturbereich etwa 0,7 beträgt.

## 2.2 Allgemeine Eigenschaften von Flugzeugabgasfahnen

Da die Ausbreitung von Flugzeugabgasfahnen hauptsächlich durch die aerodynamischen Verhältnisse in der Umgebung des Flugzeugs bestimmt wird, reicht die Beschreibung dieses Vorgangs allein durch turbulente Diffusion nicht aus. So üben die in Abschnitt 2.1 beschriebenen Randwirbel der Tragflächen einen wichtigen Einfluß auf die zeitliche Entwicklung der Abgasfahne aus.

**Aufteilung der Abgasfahne in charakteristische Bereiche.** Zunächst einmal sollen die charakteristischen Bereiche der Abgasfahne erläutert werden, die aus den aerodynamischen Verhältnissen am Flugzeug bzw. dem meteorologischen Zustand der durchflogenen Umgebung resultieren. Der sich unmittelbar an den Triebwerksausgang anschließende Jetbereich ist in seinem Anfangsdurchmesser hauptsächlich durch die Abmessungen des Triebwerks festgelegt, in seiner Länge hingegen durch die Spannweite des Flugzeugs. Durch die turbulente Einmischung von Außenluft findet bereits im Jetbereich eine weitgehende Temperaturrelaxation statt.

Die sich zunächst ungestört ausbreitenden Abgasstrahlen der einzelnen Triebwerke geraten jedoch zunehmend in den Einfluß der sich rasch vergrößernden Randwirbel. Sobald sie dort vollständig eingerollt sind, beginnt der Vortexbereich (*engl.*: Vortex = Wirbel). Dieser ist durch eine weitgehende Unterbindung des Stoffaustauschs mit der Umgebungsluft charakterisiert und dauert bis zu dem Zeitpunkt an, bei dem sich die beiden gegenläufigen Wirbel aufgrund von Reibung und Turbulenz aufgelöst haben [Crow, 1970]. Im hieran anschließenden Dispersions-

bereich ist eine verstärkte Einmischung von Außenluft in die Abgasfahne wiederum möglich. Anders als im Jetbereich üben nunmehr auch typische meteorologische Größen wie Schichtung, Windscherung etc. einen Einfluß aus.

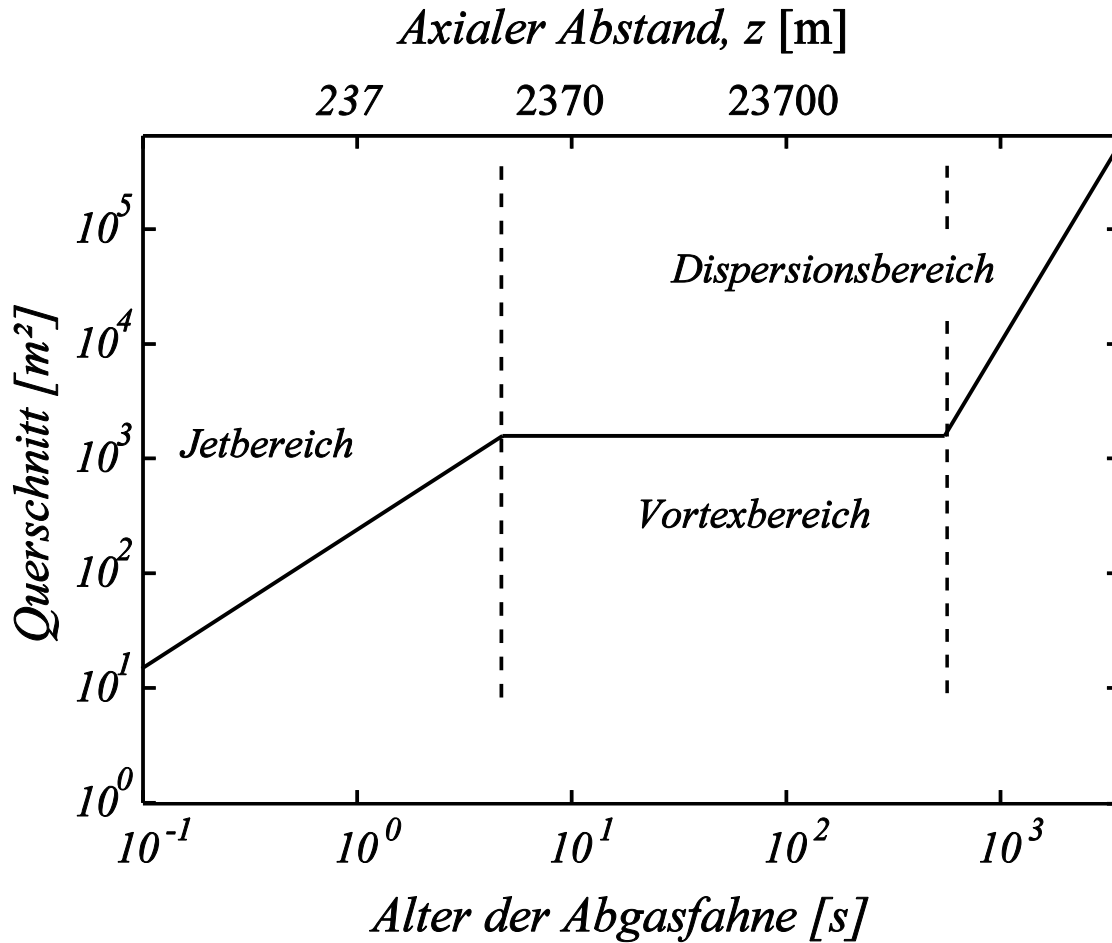
**Charakteristische Längen und Zeitskalen.** Die relativen Längen bzw. Zeitskalen von Jet- und Vortexbereich sind bei allen Unterschallflugzeugen von der gleichen Form, sofern sich die Triebwerke an den Tragflächen befinden. Die für das Einrollen der Freistrahlen in die Randwirbel charakteristische Zeitspanne ( $\tau$ ) wurde erstmals durch *Spreiter und Sacks* [1951] abgeschätzt, wobei sich folgender Ausdruck ergab:

$$\tau = \frac{\rho_{\text{Luft}} v b^3}{mg} \quad (13)$$

Hierbei ist  $v$  die momentane Geschwindigkeit des Flugzeugs,  $b$  seine Spannweite,  $m$  seine Masse und  $g$  die Erdbeschleunigung. Wie man aus einem Vergleich mit Gl. (10) und (11) sehen kann, ist die charakteristische Zeit umgekehrt proportional zur Kreisfrequenz der Randwirbel. Setzt man z.B. für ein auf 10000 m Höhe befindliches Großraumflugzeug vom Typ B-747 die entsprechenden Werte von  $v = 237 \text{ m s}^{-1}$ ,  $b = 60 \text{ m}$ ,  $m = 3,0 \times 10^5 \text{ kg}$  und  $\rho_{\text{Luft}} = 0,39 \text{ kg m}^{-3}$  ein, so ergibt sich  $\tau \approx 6 \text{ s}$ , entsprechend einer Länge von 1500 m [*Beier und Schreier*, 1992]. Mit Hilfe dieser charakteristischen Zeit lassen sich für die Längen der einzelnen Bereiche der Abgasfahne folgende Werte abschätzen [*Spreiter und Sacks*, 1951; *Olsen und Goldberg*, 1971]:

Jetbereich	$0 < t/\tau < 1$
Vortexbereich	$1 < t/\tau < 15$
Dispersionsbereich	$15 < t/\tau < \infty$

Die Aufteilung der Abgasfahne in die verschiedenen Bereiche wird in Abb. 2 graphisch veranschaulicht. Im Rahmen dieser Arbeit wurde jedoch eine Beschränkung auf den Jetbereich vorgenommen, da die für die Entstehung von Kondensstreifen und sonstigen Partikeln relevanten



**Abb. 2** Schematische Entwicklung des Querschnitts der Abgasfahne eines Unterschallflugzeugs in ihren verschiedenen Stadien. Die Längen- und Zeitskalen gelten für den Flugzeugtyp B-747.

chemischen Gasphasenreaktionen, Aktivierungs- und Nukleationsprozesse hauptsächlich dort erfolgen.

### 2.3 Dynamik im Jetbereich

Obwohl Abgasfahnen von Strahltriebwerken ein dreidimensionales physikalisches Problem darstellen, können sie im Jetbereich annähernd als radialsymmetrisch angesehen werden. Daher sind alle physikalischen und chemischen Größen nicht nur eine Funktion des axialen Abstandes zum Triebwerk ( $z$ ), sondern variieren zusätzlich noch in radialer Richtung ( $r$ ). Im Hinblick auf möglichst kurze Rechenzeiten werden physikalische Prozesse in Abgasfahnen häufig durch Boxmodelle angenähert, in denen alle  $r$ -abhängigen Größen durch entsprechende Mittelwerte

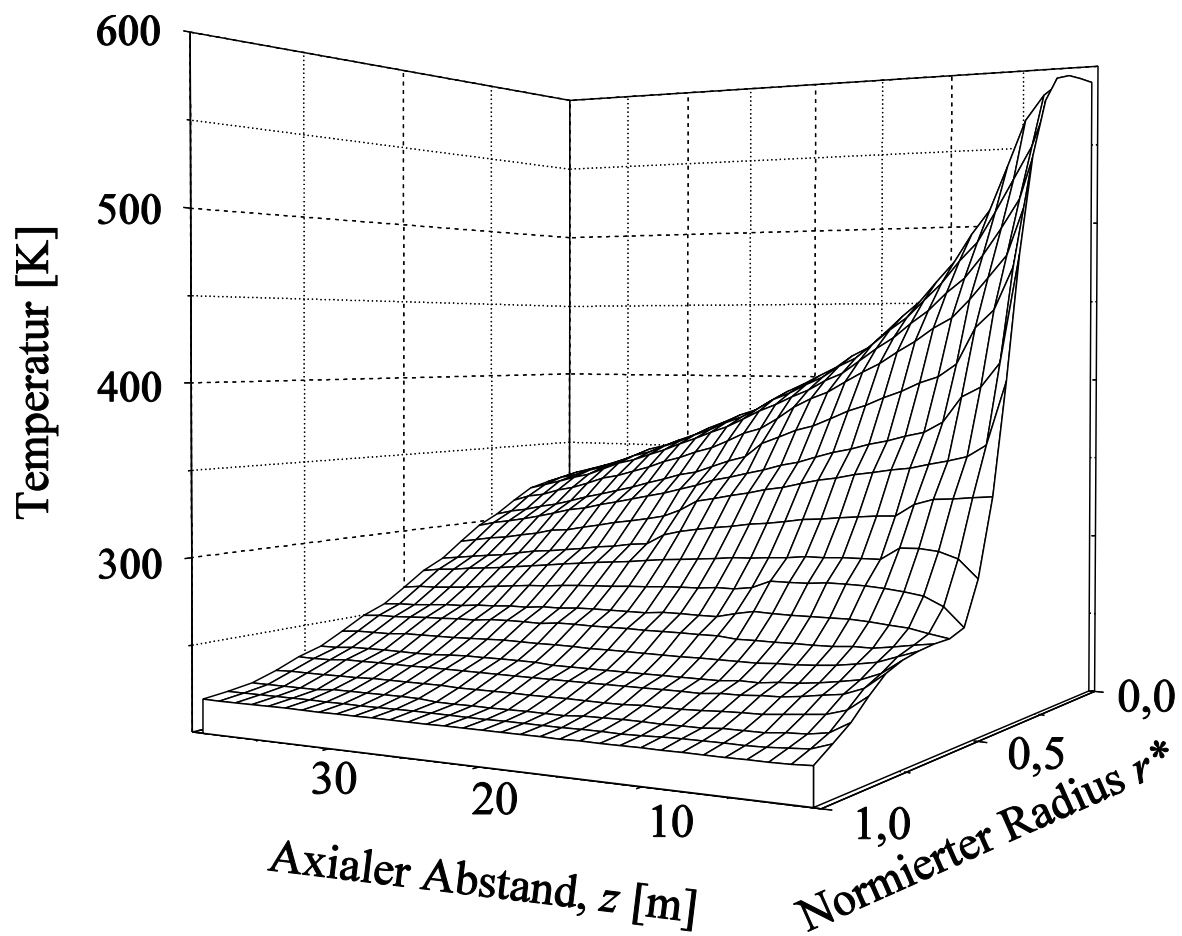
ersetzt werden [Weibring und Zellner, 1994; Zellner und Weibring, 1994; Kärcher, 1996; Tremmel et al., 1998]. Im Hinblick auf eine quantitative Modellierung der Partikelbildungsprozesse und insbesondere ihrer meteorologischen Grenzbedingungen kann dies jedoch eine unzulässige Vereinfachung darstellen.

In der vorliegenden Arbeit wurde daher ein radialsymmetrisches Modell benutzt, welches die dynamischen Vorgänge (Temperaturrelaxation, Expansion) und chemischen Reaktionen in einer Abgasfahne realistisch beschreibt [Dash und Pergament, 1978]. Dieses Modell bekam durch seine Urheber die leicht einzuprägende Bezeichnung "BOAT", die sich von "boattail" ableitet. Letzteres ist ein dem amerikanischen Sprachgebrauch entwachsenen Kunstwort und läßt sich am ehesten mit Kiel- oder Heckwelle übersetzen.

**Spezielle Vereinfachungen für die Situation in Flugzeugabgasfahnen.** Solange das Triebwerk mit gleichbleibender Last läuft, stellt sich ein stationäres Gleichgewicht ein. Insbesondere hängen dann alle physikalischen Größen nicht mehr explizit von der Zeit ab. Legt man weiterhin den Ursprung des Koordinatensystems in den Düsenausgang eines der Triebwerke, so reduzieren sich die Gleichungen (3), (6) und (9) auf partielle Differentialgleichungen im Ortsraum. In Flugzeugabgasfahnen sind speziell die Übergangsbereiche Hauptstrom/Nebenstrom bzw. Nebenstrom/Umgebungsluft Zonen großer Turbulenz, da dort anfänglich starke Unterschiede in der Strömungsgeschwindigkeit bestehen. Die turbulente Diffusion in diesen Bereichen wird durch die in Gl. (12) definierte turbulente Viskosität  $\eta_t$  definiert. Das gleiche gilt für den Wärmeleitungskoeffizienten  $\lambda_t$ .

**Implementierung der Dynamik im BOAT-Modell.** In jedem Rechenschritt des Programms werden die Gleichungen (3), (6) und (9) numerisch integriert. Für die charakteristischen Längen ( $l$ ) der turbulenten Diffusion wurden die Abstände der Gitterpunkte in radialer Richtung gewählt. Weiterhin erfordert die numerische Integration eine sinnvolle Wahl der Schrittweite. Während diese im Hinblick auf vertretbare Rechenzeiten möglichst groß sein sollte, so ist bei den großen Temperatur- und Geschwindigkeitsgradienten im frühen Jetbereich gerade das Gegenteil richtig. Hierbei erfolgt die automatische Bestimmung der Schrittweite derart, daß die lokalen Änderungen jeder Größe bestimmte Grenzwerte nicht überschreiten.

Wie oben bereits angedeutet, werden im BOAT-Modell alle physikalischen und chemischen Größen der Abgasfahne als Funktion des axialen Abstandes zum Triebwerk ( $z$ ) und ihres

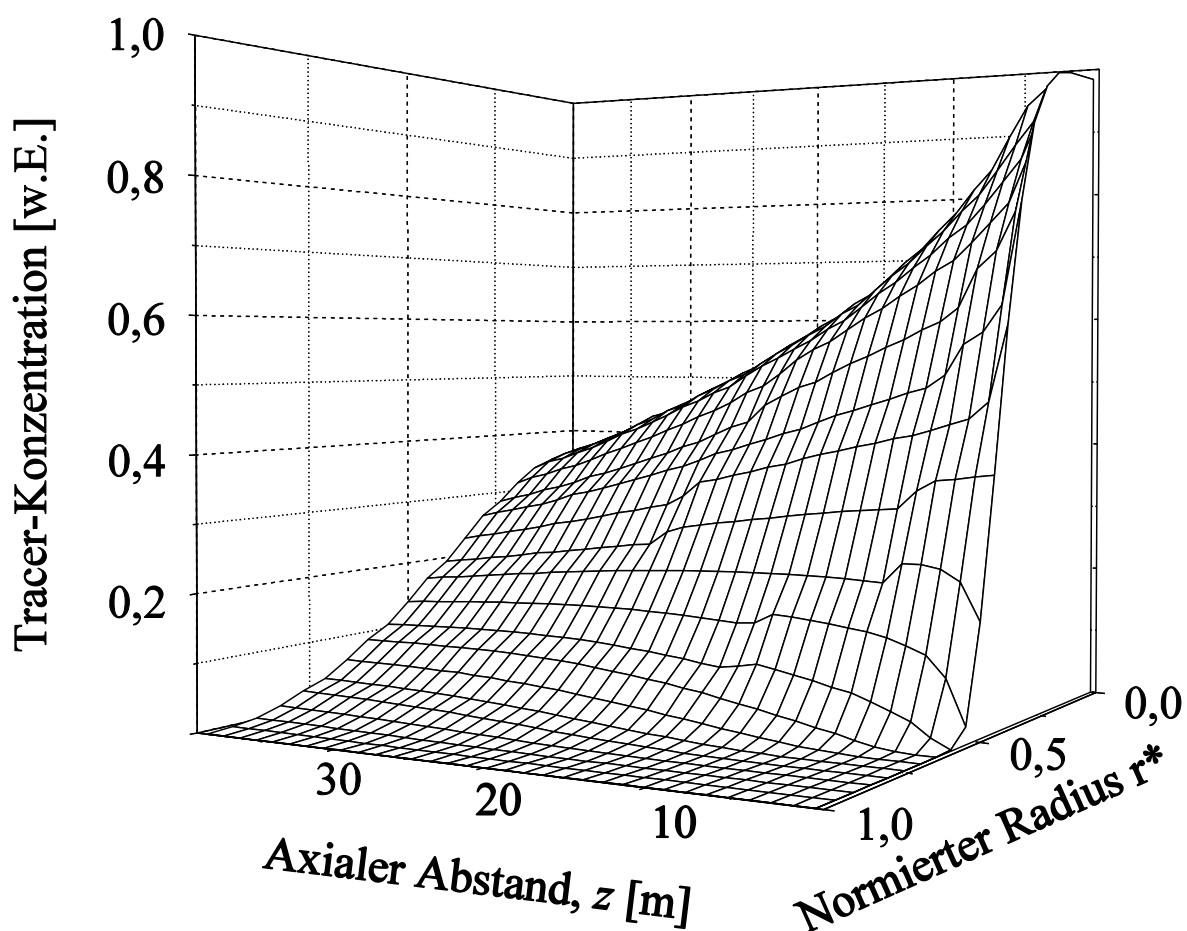


**Abb. 3** Entwicklung der lokalen Temperatur im Freistrahle eines B-747 Triebwerks als Funktion des axialen Abstandes ( $z$ ) sowie des normierten Radius ( $r^*$ ).

normierten Radius ( $r^*$ ) berechnet. Letzterer ist definiert als Quotient der radialen Position in der Abgasfahne und ihres momentanen Gesamtradius. Zur Veranschaulichung des dynamischen und thermochemischen Teils des BOAT-Modells ist in den Abbildungen 3 und 4 die axiale und radiale Entwicklung der lokalen Temperatur bzw. der Konzentration einer chemisch unbeeinflussten Komponente (*engl.*: Tracer, z.B.  $\text{CO}_2$ ) gezeigt, und zwar jeweils für die ersten 40 m hinter dem Triebwerk. Die gewählten Anfangsbedingungen entsprechen dem CF6-80C2-Triebwerk eines Verkehrsflugzeugs vom Typ B-747 im Reiseflug. Andere Triebwerkstypen wurden nicht untersucht, verhalten sich aber ähnlich. Es sei aber ausdrücklich darauf hingewiesen, daß der Radius der Abgasfahne am Düsenausgang ( $z = 0$ ) den Nebenstrom (*engl.*: Bypass) mit einschließt. Aus diesem Grunde ist die hohe Temperatur bzw. die hohe Tracerkonzentration zunächst auf den Bereich  $r^* \leq 0,44$  beschränkt, vgl. Abbildungen 3 und 4. Erst mit zunehmender axialer

Entfernung bauen sich diese steilen Gradienten durch anhaltenden Energie- und Massentransport ab. Für große axiale Entfernungen gehen sie in gaussförmige Diffusionsprofile über.

Im BOAT-Modell kann die Abgasfahne in bis zu 50 radiale Stromschalen aufgeteilt werden. Im Hinblick auf noch vertretbare Rechenzeiten und Datensatzgrößen wurde im Rahmen dieser Arbeit ohne nennenswerte Verluste an Genauigkeit mit 26 Stromschalen gearbeitet. Der Hauptgrund für diese Wahl lag darin, daß hierdurch die radialen Positionen in der Abgasfahne jeweils um  $\Delta r^* = 0,04$  auseinander lagen und die Handhabung der Ausgabedaten somit relativ einfach war. An dieser Stelle sei angemerkt, daß aufgrund der heutzutage üblichen optimalen Triebwerksanpassung der Abgasstrahl bereits mit Umgebungsdruck austritt und eine Druckrelaxation [Weibring und Zellner, 1994] nicht mehr berücksichtigt werden muß. Daher wurden die Rechnungen in dieser Arbeit durchweg druckunabhängig durchgeführt.



**Abb. 4** Entwicklung der Konzentration einer chemisch unbeeinflussten Substanz (engl.: Tracer) im Freistrah eines B-747 Triebwerks als Funktion des axialen Abstandes ( $z$ ) sowie des normierten Radius ( $r^*$ ).

## 2.4 Chemische Prozesse in Flugzeugabgasfahnen

Sobald die dynamischen Gleichungen für einen Programmschritt gelöst sind, werden mit Hilfe der resultierenden lokalen Größen (Temperatur, Konzentrationen) die in Anhang 1 näher beschriebenen Gasphasenreaktionen berechnet. Diesen Schritt übernimmt das im BOAT-Modell integrierte Chemiemodul, welches nach einem linearisierten Ansatz arbeitet [Dash und Pergament, 1978]. Dieses Chemiemodul wurde im Rahmen dieser Arbeit dahingehend erweitert, daß neben  $O_2$ ,  $H_2$ ,  $H_2O$ ,  $CO$  und  $CO_2$  auch die Stoffklassen  $O_x$  ( $O$ ,  $O_3$ ),  $HO_x$  ( $H$ ,  $OH$ ,  $HO_2$ ,  $H_2O_2$ ),  $NO_x$  ( $NO$ ,  $NO_2$ ,  $NO_3$ ),  $NO_y$  ( $HONO$ ,  $N_2O_5$ ,  $HNO_3$ ,  $HNO_4$ ),  $SO_x$  ( $SO_2$ ,  $SO_3$ ) und  $SO_y$  ( $HSO_3$ ,  $H_2SO_4$ ) berücksichtigt werden konnten.

Die Chemie der Kohlenwasserstoffe wurde hingegen vernachlässigt. Wie in einer früheren Modellstudie gezeigt werden konnte [Zellner und Weibring, 1994; Zellner et al., 1997], wird durch den Abbau organischer Radikale ( $HCO$  und  $CH_3$ ) hauptsächlich Formaldehyd ( $CH_2O$ ) erzeugt, ferner  $CO$ . Über eine atmosphärisch relevante Wechselwirkung von  $CH_2O$  mit der  $SO_x$ -Chemie ist bislang nichts bekannt. Andererseits ist die Erzeugung von zusätzlichem  $CO$  in der Abgasfahne viel zu gering, um das durch den Verbrennungsprozeß ohnehin vorhandene  $CO$  nennenswert zu vermehren. Auch andere Arbeitsgruppen sind zu dem Ergebnis gekommen, daß der Einfluß organischer Verbindungen auf die  $H_2SO_4$ -Entstehung zumindest im Jetbereich vernachlässigt werden kann [Tremmel und Schumann, 1999].

**Emission von O- und OH-Radikalen.** Eine Schlüsselrolle für die weiter unten beschriebenen  $NO_x$ - und  $SO_x$ -Reaktionen spielen die O- und OH-Radikale. Da sie aufgrund ihrer Kurzlebigkeit schwierig nachzuweisen sind, standen lange Zeit nur die OH- und NO-Messungen von McGregor et al. [1972] zur Verfügung. Diese wurden in einem Höhenprüfstand an einem Strahltriebwerk vom Typ YJ93-G-3 durchgeführt. Je nach simulierter Flughöhe und Schubkräfteeinstellung lagen die gemessenen OH-Emissionsindizes im Bereich zwischen 0,11 g/kg und 23,0 g/kg. Aufgrund verbliebener Zweifel an der Genauigkeit dieser Messungen versuchte man zusätzlich, über bekannte Gasphasenreaktionen Rückschlüsse auf  $EI(OH)$  zu ziehen. In der Zwischenzeit lagen nämlich zuverlässige Daten zu den  $HONO$ -,  $HNO_3$ - und  $H_2SO_4$ -Konzentrationen in der Abgasfahne vor [Arnold et al., 1992, 1994; Reiner und Arnold, 1993, 1994]. Auch waren die Geschwindigkeitskonstanten vieler O- und OH-Reaktionen bereits hinreichend genau bekannt [Stockwell und Calvert, 1983; Weibring und Zellner, 1994; Zellner und Weibring,

1994]. Mit Hilfe dieser Daten wurden Modellrechnungen durchgeführt, in denen  $\text{EI}(\text{OH})$  über den durch *McGregor et al.* [1972] eingeschränkten Konzentrationsbereich variiert wurde. Die experimentell bekannten Konzentrationen von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bzw.  $\text{HNO}_3$  konnten genau dann wiedergegeben werden, wenn für den OH-Emissionsindex ein Wert von 0,16 g/kg angenommen wurde [Zellner und Weibring, 1994; Kärcher et al., 1995; Zellner et al., 1997].

In jüngerer Zeit führten *Howard et al.* [1996] weitere Messungen des OH-Emissionsindex durch. Hierbei wurde eine Laserabsorptionstechnik eingesetzt. Das überraschende Ergebnis dieser Messungen war allerdings, daß die OH-Konzentrationen am Triebwerksausgang unterhalb der Nachweisgrenze von  $10^{12} \text{ cm}^{-3}$  lagen. Dieser Wert entspräche einem Emissionsindex von etwa 0,006 g/kg Treibstoff. Hieraus würde unmittelbar folgen, daß die meisten OH-Radikale bereits zwischen Brennkammer und Düsenausgang abreagieren. Im Zusammenhang mit diesen Messungen wurden durch *Brown et al.* [1997] Modellrechnungen zur Gasphasenchemie durchgeführt. Da die Messungen von *Howard et al.* [1996] erheblich von den durch *McGregor et al.* [1972] publizierten Daten abweichen, bleiben aufgrund der o.g. Modellrechnungen zur Gasphasenchemie [Arnold et al., 1992, 1994; Reiner und Arnold, 1993, 1994] letztendlich Zweifel an ihrer Richtigkeit.

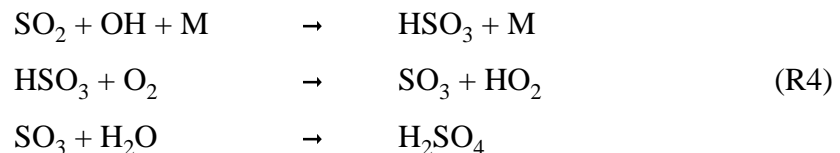
**$\text{NO}_x$ - und  $\text{SO}_x$ -Chemie.** Wie weiter unten noch gezeigt wird, hängen alle Nukleations- und Kondensationsprozesse empfindlich von den Partialdrücken  $p(\text{H}_2\text{O})$ ,  $p(\text{H}_2\text{SO}_4)$  und  $p(\text{HNO}_3)$  ab. Während  $p(\text{H}_2\text{O})$  in der frühen Abgasfahne hauptsächlich durch den Verbrennungsvorgang sowie die laufende Verdünnung vorgegeben ist (siehe Abb. 4), wird die Entstehung von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{HNO}_3$  hauptsächlich durch die verfügbare Menge an OH-Radikalen kontrolliert. Bei der Umsetzung von  $\text{NO}_2$  zu  $\text{HNO}_3$  handelt es sich um eine termolekulare Reaktion [Atkinson et al., 1996], nämlich



Bei den mit "M" bezeichneten dritten Stoßpartnern handelt es sich um beliebige Moleküle ( $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ , etc.), deren Aufgabe hauptsächlich die Sicherstellung der Impuls- und Energiebilanz ist.



Im Unterschied zu  $\text{HNO}_3$  verläuft die Entstehung von  $\text{SO}_3$  bzw.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  über das  $\text{HSO}_3$ -Radikal. Die Gesamtreaktion sieht folgendermaßen aus [Stockwell und Calvert, 1983; Reiner und Arnold, 1993, 1994]:



Aufgrund der hohen  $\text{H}_2\text{O}$ -Konzentrationen im frühen Jetbereich sowie der hohen  $\text{O}_2$ -Konzentrationen überhaupt laufen die beiden unteren Reaktionen in (R4) relativ schnell ab. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt in diesem Mechanismus ist somit die Addition von OH-Radikalen an  $\text{SO}_2$ -Molekülen. Dies bedeutet, daß sowohl die Geschwindigkeit als auch die Ausbeute der Umsetzung von  $\text{SO}_2$  zu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  vom gewählten OH-Emissionsindex abhängen.

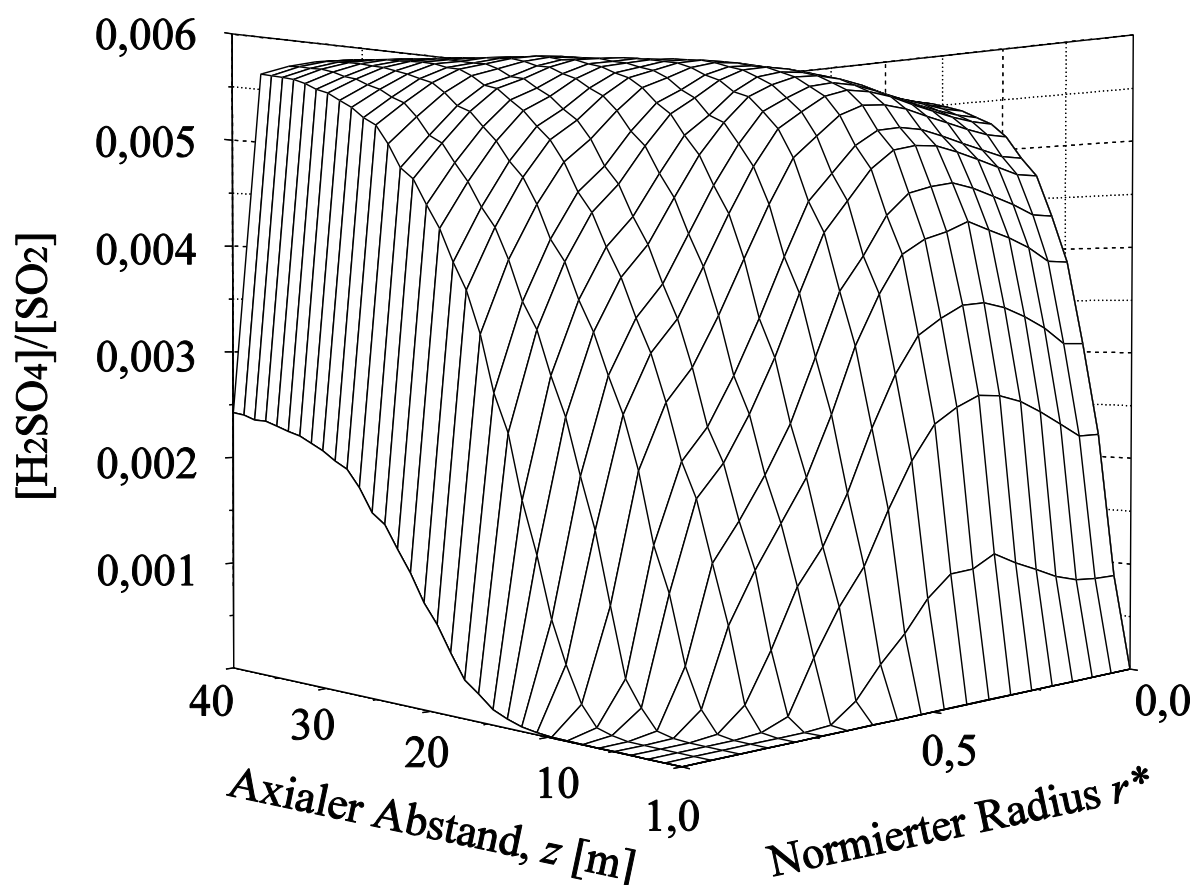
Wie im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte Testrechnungen gezeigt haben, hängt die prozentuale Umsetzung von  $\text{SO}_2$  zu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  linear von der anfänglichen OH-Konzentration am Triebwerksausgang ab und ist von  $\text{EI}(\text{SO}_2)$  hingegen unabhängig. Abbildung 5 zeigt das  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{SO}_2$ -Verhältnis als Funktion der axialen und radialen Ortskoordinate für einen angenommenen OH-Emissionsindex von  $\text{EI}(\text{OH}) = 0,16 \text{ g/kg}$  [Kärcher et al., 1995], was einem anfänglichen Mischungsverhältnis von 5,7 ppm entspricht. Man sieht, daß das  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{SO}_2$ -Verhältnis innerhalb der ersten 10-20 m hinter dem Triebwerksausgang nahezu linear ansteigt und für noch größere Entfernungen einem asymptotischen Wert von ca. 0,6% zustrebt. Dies bedeutet wiederum, daß die Menge an oxidiertem  $\text{SO}_2$  im ganzen Jetbereich klein bleibt und somit nur relativ geringe Mengen gasförmiger  $\text{H}_2\text{SO}_4$  für die Aerosolbildung zur Verfügung stehen. Wie bereits im letzten Unterabschnitt erläutert wurde, beruht die Annahme  $\text{EI}(\text{OH}) = 0,16 \text{ g/kg}$  hauptsächlich auf Konsistenzbetrachtungen im Hinblick auf das durch Reiner und Arnold [1993 und 1994] experimentell ermittelte  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{SO}_2$ -Verhältnis von 0,6%. An dieser Stelle sei hervorgehoben, daß das  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{SO}_2$ -Verhältnis aufgrund seiner abweichenden Definition vom  $\text{S(VI)}/(\text{S(VI)}+\text{S(IV)})$ -Verhältnis ( $\epsilon$ ) geringfügig abweicht.

Obwohl die Oxidation von  $\text{SO}_2$  möglicherweise auch auf anderen Wegen ohne Beteiligung von OH erfolgen kann, wie etwa gemäß  $\text{SO}_2 + \text{O} + \text{M} \rightarrow \text{SO}_3 + \text{M}$  [DeMore et al., 1997]

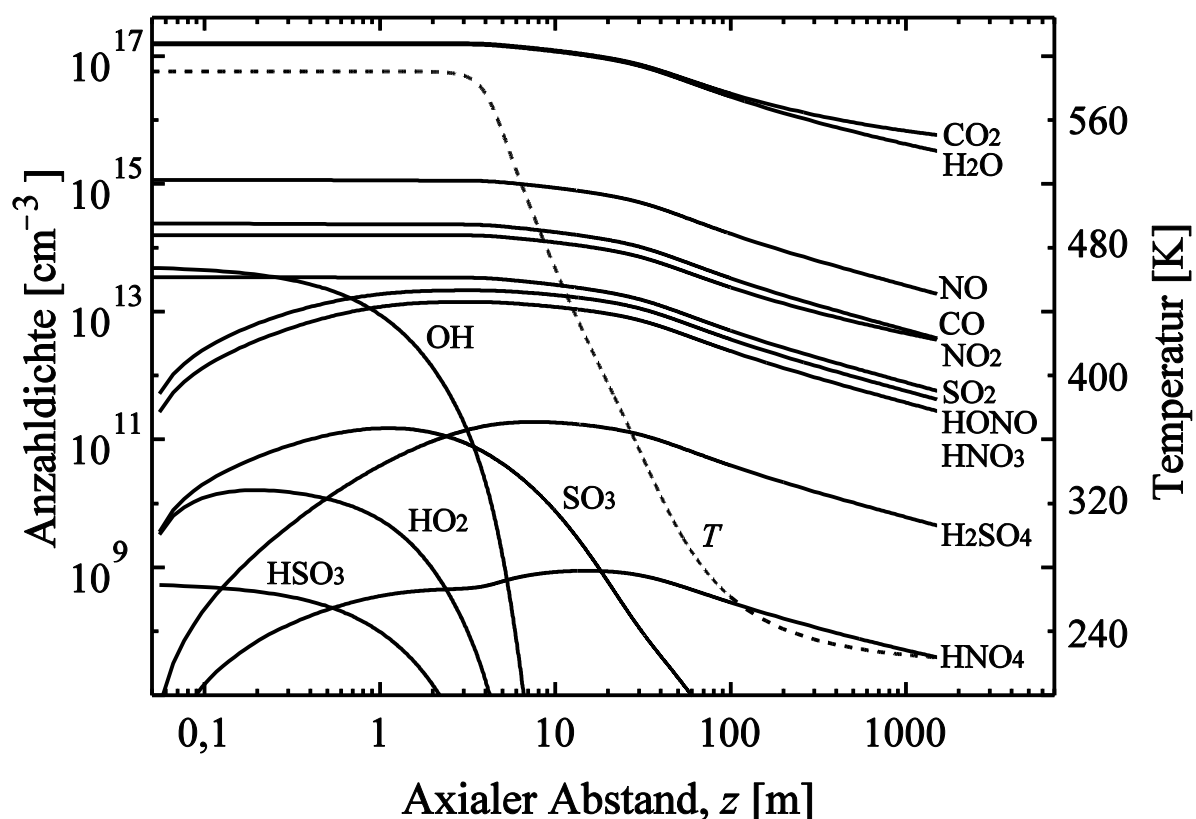
und/oder  $\text{SO}_2 + \text{HO}_2/\text{RO}_2 \rightarrow \text{SO}_3 + \text{OH}/\text{RO}$ , wurden diese in der vorliegenden Arbeit nicht berücksichtigt. Ähnliche Vereinfachungen wurden auch durch *Tremmel et al.* [1998] getroffen.

**Neuere Entwicklungen.** In den letzten Jahren wurden in Flugexperimenten auch größere  $\text{S(VI)}/(\text{S(VI)}+\text{S(IV)})$ -Verhältnisse (bis zu 10%) gemessen [*Fahey et al.*, 1995]. Da bei einer Beschränkung auf den Mechanismus von *Stockwell und Calvert* [1983] die Umsetzung von  $\text{SO}_2$  durch die (sehr geringen) OH-Emissionen limitiert wird, wurden zur Erklärung dieses Befundes alternative Ursachen vorgeschlagen, wie z.B. eine direkte Emission von  $\text{SO}_3$  [*Miake-Lye et al.*, 1993; *Brown et al.*, 1996b, 1996c]. In letzter Zeit jedoch ergaben verfeinerte *in-situ* Messungen wiederum ein Konversionsverhältnis von 1-2% [*Arnold et al.*, 1998].

Weiterhin wurden durch *Tremmel et al.* [1998] Messungen der  $\text{NO}_x$ - und  $\text{NO}_y$ -Konzen-



**Abb. 5** Berechnetes  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{SO}_2$ -Verhältnis als Funktion des axialen Abstandes und des normierten Radius der Abgasfahne. Hierbei wurde ein OH-Emissionsindex von  $\text{EI(OH)} = 0,16 \text{ g/kg}$  angenommen.



**Abb. 6** Entwicklung der wichtigsten Gasphasenspezies (durchgezogene Linien) und der lokalen Temperatur (gepunktete Linie) auf der Mittelachse,  $r^* = 0$ . Es wurden Emissionsindizes von  $EI(\text{SO}_2) = 1,0 \text{ g/kg}$  und  $EI(\text{OH}) = 0,39 \text{ g/kg}$  angenommen.

trationen in Abgasfahnen von Verkehrsflugzeugen auf Reiseflughöhe durchgeführt. Diese Studie umfaßte ferner Modellrechnungen mit aktualisierten Geschwindigkeitskonstanten. Es konnte gezeigt werden, daß Messungen und Rechnungen nur dann übereinstimmen, wenn man für den OH-Emissionsindex einen Wert von  $0,39 \text{ g/kg}$  statt bisher  $0,16 \text{ g/kg}$  annimmt. Auch für das  $\text{NO}_2/(\text{NO}+\text{NO}_2)$ -Verhältnis müssen nunmehr höhere Werte von  $0,14$  bis  $0,17$  statt bisher  $0,1$  angenommen werden. Insgesamt erhöhen sich die  $\text{HNO}_3$ - und  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Konzentrationen um einen Faktor von  $4$  bzw.  $1,3$ . Das resultierende neue  $\text{S(VI)}/(\text{S(VI)}+\text{S(IV)})$ -Verhältnis von  $0,8$  statt  $0,6$  ist auch mit den o.g. Messungen von *Arnold et al.* [1998] besser im Einklang. In Abbildung 6 wird ein Überblick über die Entwicklung der für die  $\text{SO}_x$ - und  $\text{NO}_x$ -Chemie relevanten Gasphasenkonzentrationen im Jetbereich gegeben. Wie man sieht, bauen sich die Konzentrationen von  $\text{HNO}_3$  und  $\text{HONO}$  im frühen Jetbereich auf und erreichen ungefähr  $5 \text{ m}$  hinter dem Triebwerk

ihr Maximum. Die im Vergleich mit  $\text{HNO}_3$  und  $\text{HONO}$  deutliche Verzögerung der  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Bildung ist eine Folge der Zwischenreaktion über  $\text{SO}_3$  bzw. das  $\text{HSO}_3$ -Radikal.

**Chemionen.** Aufgrund ihrer großen Bedeutung für die Aerosolbildung [Arnold *et al.*, 1998; Kärcher *et al.*, 1998; Yu und Turco, 1998; Yu *et al.*, 1998] wurde in dieser Arbeit auch die Emission ionisierter Schwefelverbindungen ( $\text{HSO}_4^-$ ) berücksichtigt. Im Hinblick auf eine Sicherstellung der Ladungsneutralität wird weiterhin angenommen, daß auch eine gleich hohe Anzahl organischer Kationen emittiert wird. Sowohl für positive als auch für negative Ionen wurde am Triebwerksausgang eine anfängliche Konzentration von  $1 \times 10^8$  bis  $1 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$  angenommen [Arnold *et al.*, 1999]. Mit dieser Annahme können sowohl die durch Arnold *et al.* [1998] gemessenen Ionenkonzentrationen im Jetbereich als auch die durch Schröder *et al.* [1998] detektierten Anzahldichten der  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$ -Aerosole optimal reproduziert werden.

Aufgrund ihrer elektrischen Ladung werden die positiven und negativen Ionen schnell rekombinieren. Hierzu wird angenommen, daß zwischen  $\text{HSO}_4^-$ -Ionen und geladenen  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$ -Clustern keine Unterschiede bestehen. Wegen  $n_{\text{ion}}^+ = n_{\text{ion}}^-$  (s. oben) kann die Rekombinationsrate in der Form  $dn_{\text{ion}}/dt = -k(n_{\text{ion}})^2$  ausgedrückt werden. Hierbei wurde für die Geschwindigkeitskonstante ein Wert von  $k = 6 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  eingesetzt. Dies geschah vor allem im Hinblick darauf, daß nach 0,6 s bzw. in einem axialen Abstand von  $z = 150 \text{ m}$  etwa 99,9% aller Ionen rekombiniert sind [Arnold *et al.*, 1999].

## 2.5 Wahl der Eingabeparameter für das BOAT-Modell

In der vorliegenden Arbeit wurde die Situation im Freistrahle (Jetbereich) eines Großraumflugzeugs vom Typ B-747 untersucht. Zugrundegelegt wurden hierbei Triebwerke vom Typ CF6-80C2 im Beharrungszustand und auf einer Reiseflughöhe von 10000 m. Da nach Gl. (13) in Abschnitt 2.2 der Jetbereich einer B-747 etwa 1500 m lang ist [Beier und Schreier, 1992], wurden die Rechnungen auf diesen Längenbereich beschränkt.

**Stoffkonzentrationen und Umgebungsparameter.** In den Modellrechnungen wurden physikalische Parameter angenommen, welche für die obere Troposphäre bzw. untere Stratosphäre typisch sind. Die Umgebungstemperaturen ( $T_u$ ) bewegten sich im Bereich  $217 \text{ K} \leq T_u \leq 233 \text{ K}$ , und der Luftdruck wurde mit  $p_u = 285 \text{ mbar}$  angenommen. Für die Rechnungen in den Abschnitten 3.2 bis 3.4 wurde ein Wasserpartialdruck von  $p_u(\text{H}_2\text{O}) = 0,02 \text{ mbar}$  zugrundegelegt;

**Tabelle 1** Zusammenstellung der angenommenen physikalischen Anfangsparameter ( $T$ ,  $r$ ,  $v$ ) und Molenbrüche ( $x$ ) für den Haupt- und Nebenstrom des Triebwerks bzw. die Umgebungsluft [Beier und Schreier, 1992]. Die oberen Grenzen von OH, NO und NO<sub>2</sub> stammen aus der Publikation von Tremmel et al. [1998].

Größe	Hauptstrom	Nebenstrom/Umgebungsluft
$T$ [K]	590	260/217 – 233
$r$ [m]	0,44	1,1/∞
$v$ [m s <sup>-1</sup> ]	473	316/237
$x(\text{H}_2)$	0	$9,00 \times 10^{-7}$
$x(\text{CO})$	$4,45 \times 10^{-5}$	$1,00 \times 10^{-7}$
$x(\text{CO}_2)$	$4,47 \times 10^{-2}$	$3,33 \times 10^{-4}$
$x(\text{H}_2\text{O})$	$4,31 \times 10^{-2}$	$7,06 \times 10^{-5}$ – $3,53 \times 10^{-4}$
$x(\text{N}_2)$	0,7756	0,7881
$x(\text{O}_2)$	0,1362	0,2115
$x(\text{O})$	0	$3,00 \times 10^{-13}$
$x(\text{OH})$	$5,67 \times 10^{-6}$ – $1,38 \times 10^{-5}$	$4,70 \times 10^{-14}$
$x(\text{HO}_2)$	0	$1,00 \times 10^{-11}$
$x(\text{O}_3)$	0	$7,70 \times 10^{-8}$
$x(\text{H}_2\text{O}_2)$	0	$5,80 \times 10^{-11}$
$x(\text{NO})$	$2,25 \times 10^{-4}$ – $3,25 \times 10^{-4}$	$3,00 \times 10^{-10}$
$x(\text{NO}_2)$	$2,25 \times 10^{-5}$ – $6,75 \times 10^{-5}$	$2,40 \times 10^{-11}$
$x(\text{HNO}_3)$	0	$1,75 \times 10^{-10}$
$x(\text{SO}_2)$	$9,73 \times 10^{-7}$ – $9,73 \times 10^{-5}$	$6,14 \times 10^{-11}$
$n(\text{Ruß})$ [cm <sup>-3</sup> ]	$2,4 \times 10^5$ – $2,4 \times 10^6$	0
$x(\text{HSO}_4^-)$	$2,86 \times 10^{-11}$ – $2,86 \times 10^{-10}$	0

dies entspricht bei 219 K einer relativen Luftfeuchtigkeit von 40%. In den Abschnitten 3.5 und 3.7 wurden auch höhere Wasserpartialdrücke bis zu  $p_u(\text{H}_2\text{O}) = 0,1$  mbar angenommen. Die Molenbrüche aller wichtigen Gasphasenreaktanden am Triebwerksausgang (Haupt- und Nebenstrom) sowie in der durchflogenen Umgebungsluft wurden dem Bericht von Beier und Schreier [1992] sowie der Publikation von Tremmel et al. [1998] entnommen. Sie sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Um die Abhängigkeit sowohl der Kondensstreifenbildung als auch der homogenen Nukleation vom Schwefelgehalt des Treibstoffs zu ermitteln, wurde der Emissionsindex von Schwefeldioxid im Bereich  $0,1 \text{ g/kg} \leq \text{EI}(\text{SO}_2) \leq 10 \text{ g/kg}$  variiert. Diese Grenzen entsprechen

---

einem Schwefelgehalt von 51 ppm bzw. 5100 ppm im Treibstoff. Während die untere Grenze einen willkürlich gewählten Wert weit unterhalb des üblichen Mittelwertes von 250 ppm darstellt, überschreitet die obere den zulässigen Maximalwert für Kerosin nach dem Standard A1 um einen Faktor 1,7 [Schumann *et al.*, 1996].

**Annahmen zum emittierten Ruß.** Für den Emissionsindex von Ruß wurde in dieser Arbeit ein Wert von 0,05 g/kg angenommen [Brown *et al.*, 1996a]. Nimmt man für die Rußpartikel noch einen einheitlichen Durchmesser von  $d_{\text{Ruß}} = 60 \text{ nm}$  an [Schumann *et al.*, 1996], so folgt für die Anzahldichte am Triebwerksausgang ein Wert von  $2,4 \times 10^5 \text{ cm}^{-3}$ . Aufgrund der fortlaufenden Verdünnung und Expansion der Abgasfahne sind am Ende des Jetbereichs nurmehr  $3,5 \times 10^3$  Rußpartikel pro  $\text{cm}^3$  vorhanden.

Obwohl die Annahme eines einheitlichen Durchmessers der Rußpartikel eine starke Vereinfachung der physikalischen Situation darstellt, verursacht sie dennoch keine größeren Fehler. Dies ergab sich aus Modellrechnungen, in denen eine gaussförmige Größenverteilung um  $d_{\text{Ruß}} = 60 \text{ nm}$  angenommen wurde. Es ergab sich, daß aufgrund der kleinen Anfangsdurchmesser der Rußpartikel die Adsorptionseffizienz von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  überall praktisch gleich war. Aus diesen Gründen wurde die für die Aktivierung erforderliche Oberflächenbelegung in der gleichen Zeit erreicht wie unter der Annahme eines einheitlichen Durchmessers. Aufgrund der relativ großen Durchmesser war auch die Zusammensetzung der flüssigen  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$ -Schicht auf den Rußpartikeln nahezu größenunabhängig. Erst das anschließende Wachstum der Eispartikel auf Durchmesser von bis zu einigen  $\mu\text{m}$  zeigte eine geringfügige Größenabhängigkeit. Aufgrund der zunehmenden Diffusionskontrolle ist die Wasseraufnahme bei größeren Partikeln merklich verzögert, da die Ausdehnung der Verarmungszone eine Funktion des Absorptionsquerschnitts ist.

In dieser Arbeit wurden die meisten Modellrechnungen unter Berücksichtigung sowohl der homogenen als auch der heterogenen Kondensation durchgeführt. Durch den gleichzeitigen Verbrauch von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  aus der Gasphase sind beide Kondensationspfade aber eng miteinander korreliert. Um diese Korrelation näher beleuchten zu können, wurden auch Modellrechnungen durchgeführt, in denen entweder die homogene Nukleation oder die heterogene Kondensation vernachlässigt wurde.

**Skalenbeziehungen.** Die Eingangsparameter der Modellrechnungen sind im Hinblick auf die Ergebnisse vielfach nicht voneinander unabhängig. Beispielweise werden Rechnungen

mit der halben Menge an emittiertem  $\text{SO}_2$  und gleichzeitig verdoppeltem  $\text{S(VI)}/(\text{S(VI)}+\text{S(IV)})$ -Verhältnis ( $\varepsilon$ ) in der Gasphase zu den gleichen Anzahldichten und Größenverteilungen der  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$ -Aerosole führen. Daher ist es sinnvoll, den effektiven  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Emissionsindex einzuführen. Dieser läßt sich als  $\text{EI}^*(\text{H}_2\text{SO}_4) = \varepsilon \cdot \text{EI}(\text{SO}_2)$  definieren. An dieser Stelle sei ausdrücklich darauf hingewiesen, daß diese Definition auch direkte Emissionen von  $\text{SO}_3$  bzw.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  einschließt. Dies ist deshalb zulässig, da aufgrund der Temperaturrelaxation speziell im Bereich der Mittelachse die homogene Nukleation ohnehin erst nach Sättigung des  $\text{S(VI)}/(\text{S(VI)}+\text{S(IV)})$ -Verhältnisses ( $z > 20$  m) einsetzt. Dies gilt wohlgerne auch für den äußeren Bereich der Abgasfahne.

Eine weitere Skalenbeziehung existiert zwischen  $\varepsilon$  und der für die Rußaktivierung zu adsorbierenden Anzahl an  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Molekülen ( $ML$ ). Wie in Abschnitt 3.4 noch gezeigt wird, gilt  $ML = \kappa \cdot \varepsilon \cdot \text{EI}(\text{SO}_2) = \kappa \cdot \text{EI}^*(\text{H}_2\text{SO}_4)$ . Da die meisten Rechnungen mit  $\text{EI}(\text{SO}_2) = 1$  g/kg bzw.  $\varepsilon = 0,6\%$  durchgeführt wurden, folgt  $\kappa = 16,7$  kg/g. Dies bedeutet, daß die in Abschnitt 3.4 getroffenen Aussagen mit dem  $\text{S(VI)}/(\text{S(VI)}+\text{S(IV)})$ -Verhältnis skaliert werden müssen. Im Gegenteil zur homogenen Nukleation ist dies aber keine exakte Beziehung, da im Falle direkter Emissionen von  $\text{SO}_3$  bzw.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  die Rußpartikel bereits unmittelbar hinter dem Triebwerk mit der Adsorption von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  anfangen.

## 2.6 Grundzüge der Thermodynamik

### 2.6.1 Hauptsätze und Eigenschaften der Parameter

Die Energiebilanz in einem thermodynamischen System wird durch den Ersten Hauptsatz sichergestellt,

$$dU = \delta Q + \delta A \quad (14)$$

wobei  $dU$  die Änderung der Inneren Energie des Systems ist. Diese setzt sich aus zwei Anteilen zusammen: Während  $\delta Q$  die zu- oder abgeführte Wärme bezeichnet, steht  $\delta A$  für die vom bzw. am System geleistete mechanische Arbeit. Da  $U$  eine Zustandsgröße ist, hängt ihr Wert nicht von der Vorgeschichte des Systems ab. Für  $\delta Q$  und  $\delta A$  gilt dies jedoch nur im Falle von reversiblen Änderungen. Diese sind immer dann gegeben, wenn dissipative Prozesse wie Dif-

fusion und Wärmeleitung sowie Turbulenzbildung bei Gasen und Flüssigkeiten nicht auftreten. Im reversiblen Fall gilt also für  $U = U(S, V, N_1, \dots, N_n)$

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V dS + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_S dV + \sum_{i=1}^n \frac{\partial U}{\partial N_i} dN_i = TdS - pdV + \sum_{i=1}^n \mu_i dN_i \quad (15)$$

was im folgenden klar wird: Offensichtlich setzt sich  $dA$  nunmehr aus Volumen- und Teilchenzahlbeiträgen zusammen. Hierbei ist  $\mu_i$  das chemische Potential der  $i$ -ten Komponente,  $N_i$  die zugehörige Teilchenzahl und  $n$  die Gesamtanzahl der Komponenten im System. Weiterhin ist  $S \equiv \int dQ/T$  die Entropie, welche ein Maß für die Unordnung im System ist. Im thermodynamischen Gleichgewicht strebt  $S$  ein Maximum an. Dies ist gleichbedeutend damit, daß  $S$  ohne äußere Einwirkung nicht abnehmen kann. Es gilt also  $dS \geq 0$ , was man auch als Zweiten Hauptsatz der Thermodynamik bezeichnet. Die Relationen  $(\partial U/\partial S)_V = T$  bzw.  $(\partial U/\partial V)_S = -p$  bezeichnet man weiterhin als verallgemeinerte Zustandsgleichungen. Wie man aus Gl. (15) leicht sieht, verfügt ein thermodynamisches System mit  $n$  Komponenten über insgesamt  $2n+4$  Parameter.

Bei den Parametern wird grundsätzlich zwischen intensiven und extensiven Größen unterschieden. Intensive Parameter wie Temperatur ( $T$ ), Druck ( $p$ ) und chemische Potentiale ( $\mu$ ) sind von der Größe des Systems unabhängig. Dies sieht man daran, daß sie sich nicht ändern, wenn man ein bestehendes System nachträglich aufteilt oder mit einem gleichartigen vereint. Im Gegensatz hierzu sind extensive Parameter wie die Entropie ( $S$ ) bzw. das Volumen ( $V$ ) proportional zur Systemgröße. Mit  $\lambda \geq 0$  gilt also  $S(\lambda V, \lambda N) = \lambda S(V, N)$  bzw.  $V(\lambda V, \lambda N) = \lambda V(V, N)$ , d.h. extensive Größen sind homogen vom Grade 1. Bei den weiter unten besprochenen thermodynamischen Potentialen handelt es sich ebenfalls um extensive Größen.

### 2.6.2 Thermodynamische Potentiale und ihre Verknüpfungen

Da die Innere Energie  $U$  nicht von der Vorgeschichte des Systems abhängt, bezeichnet man sie auch als Zustandsfunktion bzw. thermodynamisches Potential. Bei einem Potential sind die gemischten zweiten Ableitungen paarweise gleich, und im Falle von  $U$  gilt beispielsweise



$$\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} = \frac{\partial T}{\partial V} = -\frac{\partial p}{\partial S} = \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \quad (16)$$

Zwischen den Größen  $(V, N_i)$ ,  $(S, N_i)$  und  $(N_i, N_k)$  gelten natürlich entsprechende Beziehungen wie in Gl. (16). Wegen der Form des in Gl. (15) aufgestellten totalen Differentials liegt es nahe, die Innere Energie in der Form  $U = TS - pV + \sum_i \mu_i N_i$  anzusetzen. Differenziert man diesen Ausdruck, so tauchen zusätzliche Differentialterme auf. Durch Koeffizientenvergleich folgt aber sofort, daß die Summe dieser Zusatzterme verschwinden muß. Diese zusätzliche Bedingung wird auch Gibbs-Duhem-Relation genannt. Sie lautet:

$$0 = \frac{\partial U}{\partial T} dT + \frac{\partial U}{\partial p} dp + \sum_{i=1}^n \frac{\partial U}{\partial \mu_i} d\mu_i = SdT - Vdp + \sum_{i=1}^n N_i d\mu_i \quad (17)$$

Hieraus sieht man, daß nicht alle intensiven Größen gleichzeitig vorgegeben werden können. Dies ist gleichbedeutend damit, daß die Größen durch die Zustandsgleichung voneinander abhängig sind.

**Transformationen.** Die Hauptfunktion eines thermodynamischen Systems wird mit genau einem von fünf Potentialen identifiziert, je nachdem welche Parameter von außen vorgegeben werden. Im thermodynamischen Gleichgewicht strebt diese Hauptfunktion einem Minimum zu.

Bei den Potentialen handelt es sich im einzelnen um  $U(S, V, N_1, \dots, N_n)$  (Innere Energie),  $F(T, V, N_1, \dots, N_n)$  (Freie Energie, Helmholtzenergie),  $H(S, p, N_1, \dots, N_n)$  (Enthalpie, Wärmefunktion),  $G(T, p, N_1, \dots, N_n)$  (Freie Enthalpie, Gibbsenergie) und  $J(T, p, \mu_1, \dots, \mu_n)$  (Großkanonisches Potential). Jedes dieser Potentiale hängt von  $n+2$  Parametern ab. Die in der Parameterliste nicht enthaltenen Größen sind durch die Zustandsgleichungen festgelegt und ergeben sich durch Differenzieren, siehe auch Gl. (15). Die gegenseitige Abhängigkeit der thermodynamischen Potentiale voneinander soll zunächst anhand der Funktionen  $U(S, V, N_1, \dots, N_n)$  und  $H(S, p, N_1, \dots, N_n)$  demonstriert werden. Durch die Legendre-Transformation  $U \rightarrow U - (\partial U / \partial V)V$  folgt unmittelbar

$$\begin{aligned}
 d(U+pV) &= \frac{\partial U}{\partial S} dS + \frac{\partial U}{\partial V} dV + \sum_{i=1}^n \frac{\partial U}{\partial N_i} dN_i + p dV + V dp \\
 &= T dS + V dp + \sum_{i=1}^n \mu_i dN_i = dH
 \end{aligned}
 \tag{18}$$

Man sieht, daß  $H = U + pV$  formal nicht mehr von  $V$  abhängt und nunmehr  $p$  ein direkter Parameter ist. Für die übrigen Potentiale folgt analog

$$\begin{aligned}
 F(T, V, N_1, \dots, N_n) &= U(S, V, N_1, \dots, N_n) - TS \\
 G(T, p, N_1, \dots, N_n) &= H - TS = F + pV = U - TS + pV = \sum_{i=1}^n N_i \mu_i \\
 J(T, V, \mu_1, \dots, \mu_n) &= F - \sum_{i=1}^n N_i \mu_i = U - \sum_{i=1}^n N_i \mu_i - TS = -pV
 \end{aligned}
 \tag{19}$$

Von den in Gl. (19) gezeigten thermodynamischen Potentialen hat  $G(T, p, N_1, \dots, N_n)$  für chemische Systeme sowie für Phasenübergänge die größte Bedeutung, da in diesen Fällen  $T$  und  $p$  die von außen kontrollierbaren Parameter sind. Da nach Gl. (19) die Relation  $G(T, p, N) = \sum_i N_i \mu_i$  gilt, müssen die chemischen Potentiale  $\mu_i$  Funktionen von  $p$  und  $T$  sein.

**Wärmekapazitäten.** Wie oben gezeigt wurde, hängen die Potentiale  $U$  und  $H$  nur mittelbar von der Temperatur ab. Um die Temperaturabhängigkeit dennoch angeben zu können, kann man unter Benutzung von Gl. (14) Wärmekapazitäten bei konstantem Volumen bzw. konstantem Druck definieren:

$$\begin{aligned}
 C_V(T) &= \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = -T \left( \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_V \\
 C_p(T) &= \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = -T \left( \frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_p
 \end{aligned}
 \tag{20}$$

Die jeweils letzten Glieder in Gl. (20) lassen sich verstehen, wenn man die aus Gl. (19) folgenden Relationen  $S = -(\partial F/\partial T)_V$  bzw.  $S = -(\partial G/\partial T)_p$  einsetzt.

### 2.6.3 Phasenübergänge

Vielfach ist man an einer Beschreibung koexistierender Phasen interessiert, wobei Temperatur und Druck die kontrollierten Parameter sind. Beispiele hierfür wären Konfigurationen wie flüssig/fest oder flüssig/gasförmig. Betrachtet man nun ein Zweiphasensystem (Phasen 1 und 2), so gilt für die Gibbsenergie

$$\begin{aligned}
 0 &= dG = dG_1 + dG_2 \\
 \rightarrow \quad S_1 dT - V_1 dp - \sum_{i=1}^n \mu_i dN_{i1} &= -S_2 dT + V_2 dp + \sum_{i=1}^n \mu_i dN_{i2}
 \end{aligned} \tag{21}$$

Hierbei wurde bereits berücksichtigt, daß die intensiven Parameter  $p$ ,  $T$  und  $\mu_i$  in beiden Teilsystemen gleich sein müssen. Die Bedingungen  $\mu_{i1} = \mu_{i2}$  bedeuten zunächst, daß sich im thermodynamischen Gleichgewicht die Teilchenströme der Spezies  $i$  zwischen beiden Phasen aufheben, d.h. es ist  $dN_{i1} = -dN_{i2}$ . Hiermit vereinfacht sich Gl. (21), und es folgt eine zusätzliche Nebenbedingung, nämlich  $(S_2 - S_1)dT = (V_2 - V_1)dp$ . Mit dieser Bedingung sind die beiden intensiven Größen  $p$  und  $T$  nicht mehr voneinander unabhängig. Bei mehrphasigen Systemen gilt Gl. (21) jeweils paarweise für zwei angrenzende Phasen. Da mit jeder weiteren Phase eine Nebenbedingung dazu kommt, vermindert sich die Zahl der frei bestimmbaren Parameter um eins. Dies nennt man auch die Gibbs'sche Phasenregel.

Weiterhin impliziert die Bedingung  $(S_2 - S_1)dT = (V_2 - V_1)dp$  Sprünge in den extensiven Parametern  $S$  und  $V$ . Da die Gibbsenergie aufgrund der Bedingung  $\mu_1 = \mu_2$  stetig ist, folgt für die teilweise oder ganz von extensiven Größen abhängigen Potentiale ( $U$ ,  $H$ ,  $F$ ,  $J$ ), daß beim Phasenübergang ebenfalls Sprungstellen auftreten.

**Gleichgewicht flüssig/gasförmig.** Im Spezialfall des Phasengleichgewichts flüssig/gasförmig läßt sich nunmehr  $p(T)$  ermitteln, der sog. Dampfdruck. Aufgrund der Definition der

Entropie kann  $S_2 - S_1$  durch  $\Delta Q_v(T)/T$  ersetzt werden. Hierbei ist  $Q_v(T)$  die Verdampfungswärme. Weiterhin kann das Volumen der Flüssigphase gegen das der Gasphase vernachlässigt werden. Unter der Annahme von Idealbedingungen für die Gasphase sowie für Temperaturintervalle mit  $Q_v(T) \approx \text{const}$  folgt schließlich

$$\frac{dp}{p} = \frac{dT}{RT^2} \Delta Q_v \rightarrow p(T) = c \cdot \exp\left(-\frac{\Delta Q_v}{RT}\right) \quad (22)$$

Man sieht, daß diese Darstellung für Einkomponentensysteme vernünftig ist. Sie gibt im Prinzip auch den Gesamtdruck über zusammengesetzten Systemen vor, da sowohl die Gibbsenergie als auch die Verdampfungswärme ( $\Delta Q_v$ ) von den Teilchenzahlen ( $N_1, \dots, N_n$ ) abhängen.

Bei Mehrkomponentensystemen ist man jedoch eher daran interessiert, wie sich der Dampfdruck einer Komponente mit der Zusammensetzung ändert. Falls die Dampfdrücke der Reinkomponenten bereits bekannt sind, kann man sie als Referenzwerte benutzen. Unter der Voraussetzung eines idealen Gases (mit  $U = (3/2)Nk_B T$  und  $pV = Nk_B T$ ) folgt mit Gl. (15) sowie durch Integration der Gibbs-Duhem-Relation für das chemische Potential der Komponente  $i$

$$\mu_i(g) = k_B T \ln\left[x_i(g)(p/p_0)(T/T_0)^{-5/2}\right] \quad (23)$$

was sich für  $T = \text{const}$  zu  $\mu_i(g) = k_B T \ln(x_i(g)p/p_0)$  vereinfacht. Hierbei gilt für den Molenbruch in der Gasphase  $x_i(g) = N_i/(N_1 + \dots + N_n) = p_i/p$ . Die chemischen Potentiale in der flüssigen Phase hängen ebenfalls von der Temperatur und der Zusammensetzung ab. Sie werden in Anhang 2.2 erläutert. Nach Gl. (21) gilt im Gleichgewicht flüssig/gasförmig für jede einzelne Komponente

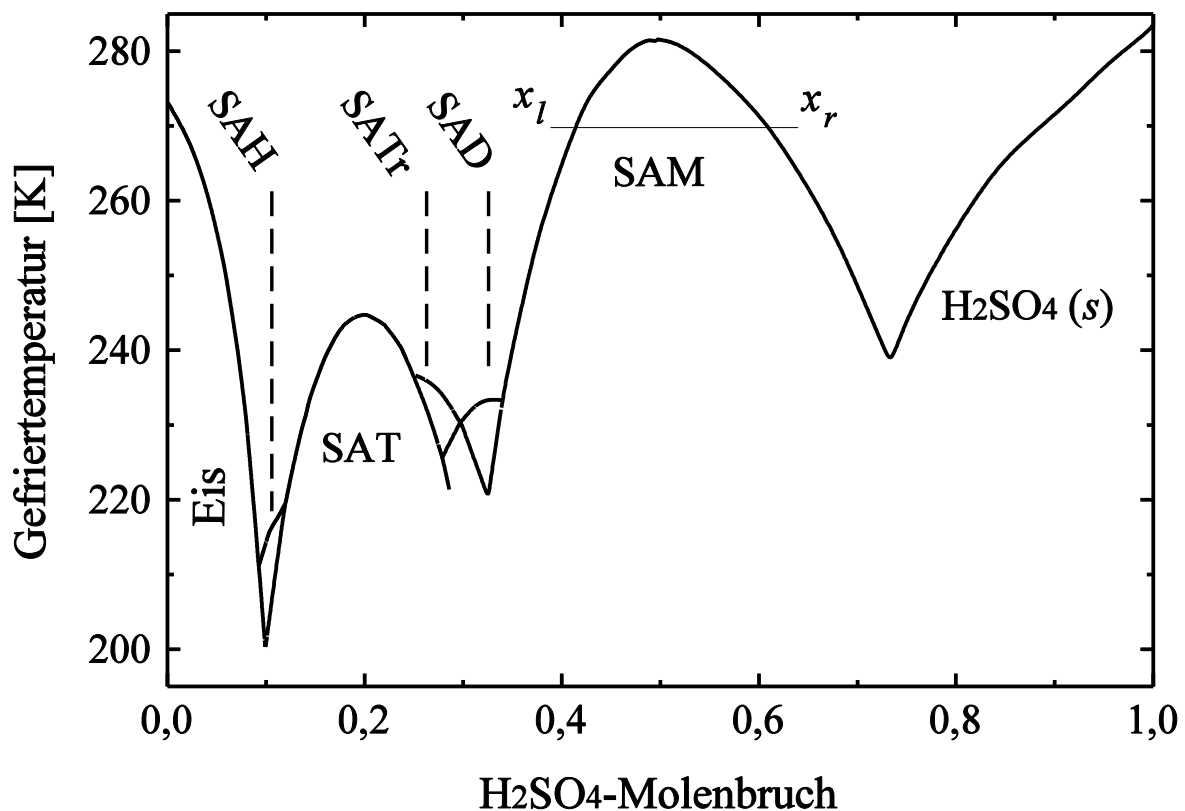
$$\mu_i(l) dN_i(l) = k_B T \ln(x_i(g)) dN_i(g) \quad (24)$$

Wegen  $dN_i(l) + dN_i(g) = 0$  folgt unmittelbar

$$x_i = \frac{p_i(T, x_1..x_n)}{p_i^0(T, x_i=1)} = \exp\left(\frac{\mu_i(T, x_1..x_n) - \mu_i(T, x_i=1)}{k_B T}\right) \quad (25)$$

Hierbei ist  $\mu_i$  das chemische Potential der Komponente  $i$  in der flüssigen Phase. Die im Exponentialausdruck von Gl. (25) auftretenden Differenzen werden als relative chemische Potentiale ( $\mu^{\text{rel}}$ ) bezeichnet. Weiterhin ist es allgemein üblich, die chemischen Potentiale ( $\mu_i(T, x_i = 1)$ ) der Reinkomponenten auf die entsprechenden Werte bei 298,15 K zu normieren. Es gilt also  $\mu_i(298,15 \text{ K}, x_i = 1) = 0$  [Zeleznik, 1991].

**Gleichgewicht fest/flüssig.** Bei binären Festphasen  $A \cdot n B$  (z.B.  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ ) hingegen ergibt sich die Gleichgewichtsbedingung aus folgender Reaktion,



**Abb. 7** Phasendiagramm des binären Systems  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$  nach Gable *et al.* [1950]. Die Abkürzungen bedeuten: SAH (Hemihexahydrat), SAT (Tetrahydrat), SATr (Trihydrat), SAD (Dihydrat) und SAM (Monohydrat).



wobei  $dN_{A \cdot nB} + dN_A + n \cdot dN_B = 0$  erfüllt sein muß. Weiterhin kann für Temperaturen unterhalb des Scheitelpunkts der Schmelzkurve  $T_{\text{gefrier}}(x)$  das Gleichgewicht flüssig/fest durch jeweils zwei verschiedene Zusammensetzungen der Flüssigkeit erfüllt werden. Diese liegen links bzw. rechts vom Scheitelpunkt der Schmelzkurve und werden im folgenden daher mit  $x_l$  und  $x_r$  abgekürzt. Anhand des Systems  $H_2O/H_2SO_4$  ist diese Situation in Abb. 7 gezeigt. Nach Gl. (21) folgt also

$$\mu_{A \cdot nB} = \mu_A(x_l) + n\mu_B(x_l) = \mu_A(x_r) + n\mu_B(x_r) \quad (26)$$

Diese Relation ist für Datenkorrelationen bei tiefen Temperaturen von großer Wichtigkeit. Wie in Abschnitt 3.6 bzw. Anhang 2.3 gezeigt wird, reicht bereits die Kenntnis der Funktion  $T_{\text{gefrier}}(x)$  aus, um Nebenbedingungen für  $G_{\text{flüssig}}(T)$  zu erhalten. Aus Gl. (26) kann man bei bekanntem  $C_p^{\text{fest}}$  überdies noch die thermodynamischen Funktionen der festen Phase ermitteln.

## 2.7 Mechanismen der Entstehung und des Wachstums von Partikeln

Im Rahmen dieser Arbeit wurde für das BOAT-Programm ein Modul entwickelt, in welchem Partikelbildung und -wachstum berechnet werden. Um mit den jeweils aktuellen Gasphasenkonzentrationen arbeiten zu können, wird dieses Modul bei jedem Programmschritt im Anschluß an das Chemiemodul aufgerufen.

In diesem Abschnitt sollen zunächst einige allgemeine Eigenschaften der Aerosoldynamik beschrieben werden. Neben der Entstehung neuer Partikel durch die homogene Nukleation wird auch das Wachstum bereits vorhandener Aerosole durch die heterogene Aufnahme von Molekülen aus der Gasphase skizziert. Eine ausführliche Beschreibung der speziellen Situation in Flugzeugabgasfahnen inklusive der relevanten Korrekturen zur klassischen Nukleationstheorie befinden sich in Abschnitt 3.1.

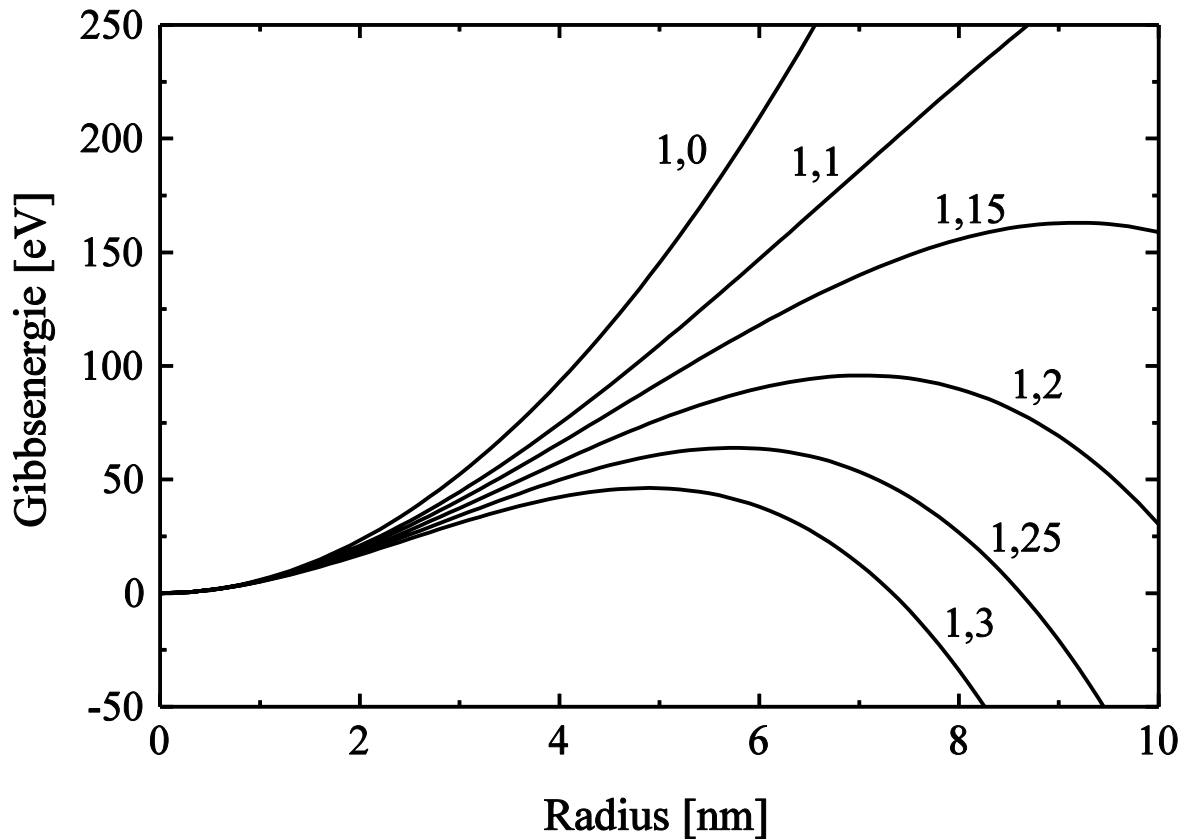
### 2.7.1 Grundzüge der Nukleationstheorie

**Monomolekulare Nukleation.** Die Entstehung flüssiger Partikel aus der Gasphase heraus wird durch die homogene Nukleationstheorie beschrieben. Hierbei wird angenommen, daß sich in der Gasphase Cluster aus mehreren Molekülen bilden, die aufgrund ihrer Instabilität bereits nach kurzer Zeit wieder zerfallen. Vom energetischen Standpunkt aus gesehen bedeutet dies, daß für die Bildung dieser Cluster Arbeit aufgewendet werden muß. Sobald ein Cluster jedoch einen kritischen Radius ( $r_k$ ) erreicht hat, führt die Aufnahme weiterer Moleküle aus der Gasphase zu einer fortwährenden Verminderung seiner relativen Gibbsenergie ( $\Delta G$ ). Daher kann  $\Delta G_k = \Delta G(r = r_k)$  als eine thermische Aktivierungsbarriere interpretiert werden [Vollmer und Weber, 1926; Roedel, 1992]. Die Lage  $r = r_k$  des relativen Maximums ergibt sich wie folgt:

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial r} = \frac{\partial}{\partial r} (N(\mu_{\text{flüssig}} - \mu_{\text{dampf}}) + \sigma A) = 0 \quad (27)$$

Hierbei bezeichnet  $\mu$  die chemischen Potentiale der flüssigen bzw. dampfförmigen Phase, und  $\sigma$  ist die Oberflächenspannung. Unter der Annahme eines idealen Gases bzw. einer inkompressiblen Flüssigkeit kann die Differenz der chemischen Potentiale ( $\mu$ ) in Gl. (27) durch  $-k_B T \ln(p/p^0)$  ersetzt werden [Roedel, 1992]. Hierbei bezeichnen  $p$  und  $p^0$  den Partialdruck der kondensierenden Substanz in der Gasphase bzw. ihren Dampfdruck. In Abb. 8 sind die Verläufe von  $\Delta G(r)$  für verschiedene  $p/p^0$ -Verhältnisse gegenübergestellt. Da sich die Anzahl der Moleküle ( $N$ ) im Cluster bzw. dessen Oberfläche ( $A$ ) proportional zu  $r^3$  bzw.  $r^2$  verhalten, ist die Existenz der Zwischenmaxima in Abb. 8 eine unmittelbare Konsequenz aus den unterschiedlichen Verläufen des für  $p > p^0$  negativen Volumenanteils und des generell positiven Oberflächenanteils in  $\Delta G$ . Wegen  $\partial \Delta G / \partial r > 0$  für  $r < r_k$  folgen die kleinsten Cluster in diesem Bereich einer Boltzmannverteilung. Indem man Gl. (27) als Funktion von  $r$  ausdrückt, folgt für einkomponentige Flüssigkeiten die bekannte Formel für den Kelvineffekt, nämlich

$$r_k = \frac{2\sigma V_0}{Nk_B T \ln(p/p^0)} \quad (28)$$



**Abb. 8** Gibbsenergien für Wassertropfchen bei einer Temperatur von 250 K und für verschiedene  $\text{H}_2\text{O}$ -Sättigungsverhältnisse in der Gasphase.

Hierbei steht  $V_0$  für das Volumen eines einzelnen Moleküls in der Flüssigkeit und  $\sigma$  für die Oberflächenspannung derselben. Anhand von Gl. (28) und Abb. 8 sieht man, daß sich die Lage ( $r_k$ ) des relativen Maximums in  $\Delta G$  mit steigenden Partialdrücken zu niedrigeren Werten hin verschiebt und die Boltzmannverteilung somit auch zu einer größeren Anzahldichte kritischer Cluster führt.

Die Nukleationsrate  $J [\text{m}^{-3}\text{s}^{-1}]$  entspricht nach *Vollmer und Weber* [1926] gerade der Anzahl an Clustern, welche pro Volumen- und Zeiteinheit die oben genannte Energiebarriere  $\Delta G_k$  überschreiten. Dies ist der Fall, wenn ein weiteres Molekül auftritt. Die zeitliche Rate hierfür ist  $\beta = \frac{1}{4} A_k n^* v_{\text{therm}} [\text{s}^{-1}]$ , wobei  $n^* = (p - p^0)/(k_B T) [\text{m}^{-3}]$  die effektive Gasphasenkonzentration der kondensierenden Substanz ist. Hierbei wurde berücksichtigt, daß für  $p = p^0$  kein Übergang in die flüssige Phase mehr stattfinden kann.  $v_{\text{therm}} = (8k_B T/\pi m)^{1/2}$  bezeichnet die thermische Geschwindigkeit der kondensierenden Substanz. Weiterhin ist  $\frac{1}{4} A_k = \pi r_k^2$  der Absorp-



tionsquerschnitt des kritischen Clusters. Die Anzahlldichte der kritischen Cluster in der Gasphase ist nach der Boltzmann-Verteilung durch  $n_k = n^* \exp(-\Delta G_k/k_B T)$  gegeben. Im Endeffekt ist die Nukleationsrate ( $J$ ) das Produkt aus  $n_k$  und der Auftreffrate ( $\beta$ ). Sie hat somit die Form

$$J = \beta n_k = \pi v_{\text{therm}} n^* n_k r_k^2 = \pi v_{\text{therm}} n^* n r_k^2 \exp\left(-\frac{\Delta G_k}{k_B T}\right) \quad (29)$$

**Bimolekulare Nukleation.** Für die Nukleation flüssiger Substanzgemische (hier als Komponenten 1 und 2 bezeichnet) gelten die Überlegungen von *Vollmer und Weber* [1926] in einer völlig analogen Weise. Die Anzahlldichte der kritischen Cluster hat hier allerdings die Form  $n_k = (n_1 + n_2) \exp(-\Delta G_k/k_B T)$ , wobei  $n_1$  und  $n_2$  die Gasphasenkonzentrationen der am Nukleationsprozeß beteiligten Komponenten sind [Seinfeld, 1986]. Im Falle der in Flugzeugabgasfahnen ablaufenden homogenen Nukleation von  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$ -Clustern gilt stets  $n(\text{H}_2\text{O}) \gg n(\text{H}_2\text{SO}_4)$ , so daß  $n_k$  praktisch nur von  $p(\text{H}_2\text{O})$  abhängt.

Im folgenden wollen wir also den Fall  $n_1 \gg n_2$  betrachten. Hierbei wird zusätzlich angenommen, daß die Gasphase bezüglich beider Reinkomponenten untersättigt ist. Dies bedeutet, daß die entstehenden kritischen Cluster beide Komponenten (1) und (2) enthalten müssen. Für festgehaltenes  $n_2$  (Minoritätskomponente) erreicht  $\Delta G$  bei einem bestimmten  $n_1$  ein Minimum. Daher entspricht die Gibbsenergie des kritischen Clusters einem Sattelpunkt auf der Fläche  $\Delta G(n_1, n_2)$ .

Da die oben definierte Auftreffrate  $\beta$  somit von der Minoritätskomponente (2) kontrolliert wird [Seinfeld, 1986], hat sie im binären Fall die Form  $\beta = \frac{1}{4} A_k n_2^* v_{\text{therm},2}$ . Analog zum letzten Unterabschnitt ist  $n_2^* = (p_2 - p_2^0)/(k_B T)$  die effektive Anzahlldichte der Minoritätskomponente. Aufgrund der Minoritätskontrolle muß für die Beschreibung der Nukleationsrate binärer Gemische der Ausdruck  $n^* n$  in Gl. (29) durch  $n_2^* (n_1 + n_2)$  ersetzt werden, was wegen  $n_1 \gg n_2$  noch zu  $n_2^* n_1$  vereinfacht werden kann. Ferner tritt im Ausdruck für  $\Delta G$  in Gl. (27) ein zusätzliches Glied  $-k_B T \ln(p/p^0)$  für die zweite Komponente auf, und die Größen  $r$ ,  $\mu$ ,  $\sigma$  und  $A$  hängen im allgemeinen von den Molenbrüchen ab. Für die bimolekulare Nukleationsrate ergibt sich somit

$$J = \beta n_k = \pi v_{\text{therm},2} n_2^* n_k r_k^2 = \pi v_{\text{therm},2} n_2^* n_1 r_k^2 \exp\left(-\frac{\Delta G_k}{k_B T}\right) \quad (30)$$

**Nichtgleichgewichtskorrektur.** Obgleich der von *Vollmer und Weber* [1926] vorgeschlagene Ansatz bereits durchaus in die richtige Richtung wies, so war er dennoch mit einigen Unzulänglichkeiten behaftet: Da die Gibbsenergie bei  $r = r_k$  ein Maximum hat, würde dies für eine Boltzmannverteilung bedeuten, daß diese für  $\Delta G = \Delta G_k$  ein stark ausgeprägtes Minimum hat. Mit anderen Worten: Die Anzahldichten würden für  $r > r_k$  beliebig groß, was offensichtlich unrealistisch ist. Weiterhin würde bei der Annahme eines thermodynamischen Gleichgewichts die Nettonukleationsrate verschwinden, was ebensowenig zutrifft. Dieser Widerspruch wurde zuerst von *Zeldovich* [1942] aufgegriffen: Durch Herausnahme der Partikel mit  $r > r_k$  aus der Verteilung hat man einen Nettofluß zu größeren Teilchen hin. Umfangreiche, den Rahmen sprengende Herleitungen unter der Annahme einer für  $r \rightarrow \infty$  verschwindenden, modifizierten Verteilung sowie einer Reihenentwicklung der Funktion  $\Delta G$  um  $r = r_k$  ergeben einen dimensionslosen Korrekturfaktor von  $Z = V_0(\sigma/k_B T)^{1/2} (2\pi r^2)^{-1}$ .

### 2.7.2 Heterogenes Wachstum und Koagulation

Bereits vorhandene Partikel können durch die heterogene Aufnahme von Molekülen aus der Gasphase, etwa von Wasser, weiter wachsen. Hierbei muß jedoch zwischen zwei Fällen unterschieden werden. Bei Einkomponentensystemen ist ein weiteres Wachstum nur dann möglich, wenn die Gasphase bezüglich der entsprechenden Komponente übersättigt ist. Wie man aus Gl. (28) leicht sieht, würde andernfalls kein reeller Partikelradius resultieren. Siehe in diesem Zusammenhang auch Gl. (27). Substanzmischungen (z.B.  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ ) können andererseits auch dann wachsen, wenn die Gasphase bezüglich der reinen Komponenten untersättigt ist. Dies liegt daran, daß die Dampfdrücke über Mischungen von der jeweiligen Zusammensetzung abhängen und insbesondere niedriger sind als über den jeweiligen Reinsubstanzen. Die genaueren Zusammenhänge sind in Anhang 2.2 und 2.3 näher erläutert.

**Minoritätskontrolle.** Von besonderem Interesse für die atmosphärische Aerosoldynamik ist häufig die Entstehung von Partikeln, von deren Komponenten nur eine in der Gasphase

in höheren Konzentrationen vorkommt. In völliger Analogie zu Gl. (30) wird das Wachstum dieser Partikel hauptsächlich durch die heterogene Aufnahme von Molekülen der Minoritätskomponenten kontrolliert. Hingegen erfolgt die Aufnahme der Majoritätskomponente und somit auch die Anpassung des Partikeldurchmessers nach Aufnahme weiterer Minoritätsmoleküle aufgrund ihrer hohen Gasphasenkonzentrationen praktisch ohne Verzögerung. Ein Minimum der Gibbsenergie des Partikels stellt sich ein, sobald sich sowohl die Aufnahme als auch die Abgabe von Molekülen die Waage halten. Die physikalische Situation wird dann durch die Gleichung  $\partial \Delta G / \partial N_m = 0$  beschrieben, wobei  $N_m$  die Anzahl der Moleküle der Majoritätskomponente in der Flüssigkeit bezeichnet.

**Koagulation.** Einen weiteren Wachstumsmechanismus stellt die Koagulation von Partikeln dar, da letztere aufgrund der Gleichverteilung der Energie in der Gasphase in Bewegung sind und somit eine gewisse Stoßwahrscheinlichkeit besteht. Sobald zwei Partikel der Sorten 1 und 2 zusammenstoßen, können sie sich zu einem größeren vereinigen. Erste theoretische Ansätze zu diesem Thema wurden durch *Smoluchowski* [1917] aus der Brown'schen Molekularbewegung abgeleitet. Hierbei wurde angenommen, daß ein kugelförmiges Partikel der Sorte 1 auf ein entsprechendes der Sorte 2 diffundiert. Der Diffusionsstrom  $I_{1 \rightarrow 2}$  ist dann gegeben durch das Produkt aus der Oberfläche der Kugel mit Radius  $r = r_1 + r_2$  (Berührung) sowie der Diffusionsstromdichte  $j = -D_1 \cdot dn_1/dr = -D_1 n_1(\infty)/r$  an der Stelle  $r = r_1 + r_2$  [Roedel, 1992]. Da das gleiche auch für den Diffusionsstrom  $I_{1 \rightarrow 2}$  gelten muß, folgt insgesamt ein Ausdruck, der gegen die Vertauschung der Indizes 1 und 2 invariant ist:

$$J_{12} = 4\pi (r_1 + r_2) (D_1 + D_2) n_1 n_2 \quad (31)$$

Da sich aufgrund des größeren Verhältnisses zwischen Volumen und Oberfläche im resultierenden Teilchen eine niedrigere Gesamtenergie ergibt, werden für die Koagulationswahrscheinlichkeiten im allgemeinen Werte nahe bei Eins angenommen.

### 3 Ergebnisse

In diesem Kapitel sollen nun die Ergebnisse dieser Arbeit vorgestellt werden. Nach einem kurzen Überblick über die erforderlichen Anpassungen der Nukleationstheorie an das System  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4/(\text{HNO}_3)$  (Abschnitt 3.1) wird in den Abschnitten 3.2 bis 3.4 zunächst die quantitative Wechselwirkung zwischen den homogenen und heterogenen Kondensationspfaden behandelt. Dies schließt eine Betrachtung mit ein, inwiefern die Kondensstreifenbildung von der Parametrisierung der Rußaktivierung abhängt. Hierbei wurde sich nicht zuletzt deshalb auf das binäre System  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$  beschränkt, um für sehr niedrige  $\text{SO}_2$ -Emissionsindizes Grenzen der Rußaktivierung bei angenommener alleiniger Aufnahme von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  angeben zu können. Ferner hat die Hinzunahme der Salpetersäure auch keinen nennenswerten Einfluß auf die Anzahl der entstehenden Partikel. In Abschnitt 3.5 wird die Abhängigkeit der oberen Grenztemperatur für die Kondensstreifenbildung von der relativen Luftfeuchtigkeit und der Temperatur in der Umgebung analysiert. In den darauf folgenden Abschnitten 3.6 und 3.7 wird schließlich auf die Dampfdrücke des ternären Systems  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$  sowie den Einfluß der  $\text{HNO}_3$ -Absorption auf die Dynamik der durch homogene Nukleation entstandenen  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$ -Aerosole eingegangen.

#### 3.1 Beschreibung der Partikelbildungsprozesse in Flugzeugabgasfahnen

Für die Entstehung sowie das Wachstum von Partikeln im Jetbereich sind zwei Wege wichtig, die durchaus unterschiedliche Auswirkungen und Bedeutungen haben. Die homogene Nukleation von  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  führt zunächst zur Entstehung von  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$ -Clustern, die abhängig von den lokalen physikalischen Bedingungen drei oder vier  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Moleküle sowie eine bestimmte Anzahl an  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekülen enthalten. Diese Partikel wachsen sowohl durch die heterogene Aufnahme von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{H}_2\text{O}$  als auch durch gegenseitige Koagulation und können bei Berücksichtigung der Chemiionen Durchmesser von bis zu 18 nm erreichen [Kärcher *et al.*, 1998b; Schröder *et al.*, 1998].

Einen Beitrag zur Kondensstreifenbildung können  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$ -Cluster nur leisten, falls nach dem Phasendiagramm von Gable *et al.* [1950] (siehe Abb. 7 in Abschnitt 2.6) das Ausfrieren von Eis möglich ist. Bei Temperaturen um 220 K entspräche dies einem  $\text{H}_2\text{O}$ -Molen-

bruch von mindestens 91%. Allerdings kann, sobald die Absorption von  $\text{HNO}_3$  berücksichtigt wird, ein noch größerer Teil der durch homogene Nukleation entstandenen Partikel genügend Wasser aufnehmen, um ein Gefrieren zu ermöglichen. Der Einfluß von  $\text{HNO}_3$  wird in Abschnitt 3.7 detailliert abgehandelt. Falls die  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4/(\text{HNO}_3)$ -Aerosole flüssig bleiben, können sie in der gealterten Abgasfahne einen wichtigen Beitrag zu den flüssigen atmosphärischen Aerosolen leisten [Kärcher *et al.*, 1995]. Wie in der Einleitung bereits erwähnt wurde, ermöglichen letztere z.B. die Umsetzung von  $\text{N}_2\text{O}_5(\text{g})$  in  $\text{HNO}_3(\text{l})$  [Hanson und Ravishankara, 1991].

Wie in Abschnitt 3.3 und 3.4 gezeigt wird, ist die heterogene Aufnahme von  $\text{H}_2\text{O}$  durch aktivierte Rußpartikel der vorherrschende Weg für die Entstehung sichtbarer Kondensstreifen. Sobald die  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$ -Mischungen auf den Oberflächen der Rußpartikel gefrieren, können durch die heterogene Aufnahme von Wasser Eiskristalle mit Durchmessern in der Größenordnung von einigen Mikrometern entstehen.

### 3.1.1 Entstehung von $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ -Clustern

Die Bildung der flüssigen  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ -Aerosole wird durch die heteromolekulare homogene Nukleation von  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$ -Clustern eingeleitet. Obwohl die Entstehung von  $\text{H}_2\text{O}/\text{HNO}_3$ -Keimen prinzipiell zwar auch möglich wäre, kann sie wegen der hohen Dampfdrücke von  $\text{HNO}_3$  und der daraus resultierenden extrem kleinen Nukleationsraten aber vernachlässigt werden [Seinfeld, 1986].

**3.1.1.1 Homogene Nukleation der  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$ -Keime.** Im Rahmen dieser Arbeit wurde das modifizierte Nukleationsmodell von Jaeger-Voirol und Mirabel [1988] in das BOAT-Programm eingearbeitet. In diesem Modell wird die Bildung von Schwefelsäure-Hydraten ( $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot h \text{H}_2\text{O}$ ) in der Gasphase berücksichtigt. Wie durch Jaeger-Voirol *et al.* [1987] gezeigt wurde, liegen selbst bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von nur 50% bereits 99% der  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Moleküle hydratisiert vor. Aufgrund der Hydratisierung müssen die  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Moleküle bis zum Erreichen der kritischen Clustergröße sozusagen eine zusätzliche Energiebarriere überwinden. Diese "Stabilisierung" der Schwefelsäure im gasförmigen Zustand führt, verglichen mit einer  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$ -Nukleation nach der klassischen Theorie [Reiss, 1950; Mirabel und Katz, 1974], zu einer Verminderung der Nukleationsrate um mehrere Größenordnungen [Jaeger-Voirol und Mirabel, 1988].

Allerdings ist die oben zitierte klassische binäre Nukleationstheorie thermodynamisch inkonsistent, da ein einzelnes  $\text{H}_2\text{O}$ - oder  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Molekül eine andere Energie haben würde als ein "monomolekularer" Cluster, der ebenfalls aus nur einem Molekül der einen oder anderen Sorte bestünde, aber bereits einen Oberflächenterm aufwiese. Aus diesen Gründen wird in der durch *Kulmala et al.* [1992] weiterentwickelten Theorie die Gibbsenergie eines  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$ -Clusters selbstkonsistent gemacht, indem die Energie eines aus  $1-x$  Teilen Wasser und  $x$  Teilen  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zusammengesetzt gedachten "virtuellen" Monomers vom "klassischen" Ausdruck subtrahiert wird.  $x$  bezeichnet hierbei den  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Molenbruch. Ähnlich wie im klassischen Fall (siehe Abschnitt 2.7.1) kann die Gibbsenergie eines  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$ -Clusters nunmehr geschrieben werden als

$$\Delta G = -k_B T \left( (N(\text{H}_2\text{O}) - (1-x)) \ln \frac{p(\text{H}_2\text{O})}{p^0(\text{H}_2\text{O})} + (N(\text{H}_2\text{SO}_4) - x) \ln \frac{p(\text{H}_2\text{SO}_4)}{p^0(\text{H}_2\text{SO}_4)} \right) + 4\pi(r^2 - r_0^2)\sigma \quad (32)$$

wobei  $N(\text{H}_2\text{O})$  und  $N(\text{H}_2\text{SO}_4)$  die Anzahlen der  $\text{H}_2\text{O}$ - und  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Moleküle im Cluster bezeichnen.  $p(\text{H}_2\text{O})$  und  $p(\text{H}_2\text{SO}_4)$  sowie  $p^0(\text{H}_2\text{O})$  und  $p^0(\text{H}_2\text{SO}_4)$  sind die lokalen Partial- bzw. Dampfdrücke von  $\text{H}_2\text{O}$  bzw.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , während  $\sigma$  die Oberflächenspannung ist.

Die Dampfdruckdaten als Funktion der Temperatur und des Molenbruchs wurden nach der durch *Zeleznik* [1991] entwickelten Korrelation parametrisiert. Der zugrundeliegende Formalismus [*Zeleznik*, 1983] ist zusammen mit den Dampfdrücken der Reinsubstanzen in Anhang 2.1 und 2.2 näher erläutert. Parametrisierungen der Oberflächenspannungen ( $\sigma$ ) und Dichten ( $\rho$ ) von  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ -Gemischen als Funktion der Temperatur und des Molenbruchs finden sich in Anhang 2.4 bzw. 2.5. Die im Oberflächenterm von Gl. (32) auftauchenden Radien  $r$  und  $r_0$  beziehen sich auf den (neu entstehenden) Cluster bzw. das hiervon zu subtrahierende virtuelle Monomer. Sie errechnen sich gemäß  $r = (3m/4\pi\rho)^{1/3}$ , wobei  $m$  die Masse des Clusters bzw. virtuellen Monomers ist.

Unter Berücksichtigung der Hydratkorrektur [Jaeger-Voirol und Mirabel, 1988] sowie unter Zugrundelegung einer selbstkonsistenten Gibbsenergie [Kulmala et al., 1992] muß die in Gl. (30) in Abschnitt 2.7.1 definierte Nukleationsrate [ $\text{m}^{-3} \text{s}^{-1}$ ] letztendlich als

$$J = C_h Z \left( \frac{1}{x^2} + 1 \right) \left( \pi n(\text{H}_2\text{O}) \sum_{h=1}^{10} n(h) r(h)^2 v_{\text{therm}}(h) \right) \exp \left( - \frac{\Delta G^*}{k_B T} \right) \quad (33)$$

geschrieben werden. Hierbei bezeichnen  $n(\text{H}_2\text{O})$  und  $n(h)$  die Anzahldichten von Wasser bzw. Schwefelsäure(hydraten) in der Gasphase. Letztere bestehen aus je einem  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Molekül und einer Anzahl von 0 bis 10 Wassermolekülen.  $r(h)$  und  $v_{\text{therm}}(h) = (8k_B T / \pi m(h))^{1/2}$  sind die jeweiligen Radien bzw. thermischen Geschwindigkeiten dieser Hydrate. Der dimensionslose Faktor  $C_h$  beschreibt die durch die Hydratbildung hervorgerufene Stabilisierung von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in der Gasphase. Um den numerischen Aufwand in den Modellrechnungen auf ein noch vertretbares Maß zu beschränken, wurde die Anzahl der Wassermoleküle pro Hydrat auf maximal zehn festgelegt. Trotz dieser Näherung werden keine größeren Fehler verursacht [Jaeger-Voirol et al., 1987]. Unter der Annahme, daß sich alle Hydrate untereinander im Gleichgewicht befinden, kann  $C_h$  in folgender Form geschrieben werden [Jaeger-Voirol et al., 1987]:

$$C_h = \left( \frac{1 + K_1 p^0(\text{H}_2\text{O}) + \dots + K_1 K_2 \dots K_h (p^0(\text{H}_2\text{O}))^h}{1 + K_1 p(\text{H}_2\text{O}) + \dots + K_1 K_2 \dots K_h (p(\text{H}_2\text{O}))^h} \right)^{N(\text{H}_2\text{SO}_4)} \quad (34)$$

wobei die  $K_1 \dots K_h$  die Gleichgewichtskonstanten zwischen  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Molekülen und -Hydraten bzw. zwischen den Hydraten untereinander darstellen.  $N(\text{H}_2\text{SO}_4)$  ist die Anzahl der  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Moleküle im gerade entstehenden Cluster.

Um weiterhin der Tatsache Rechnung zu tragen, daß sich der entstehende  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$ -Cluster nicht im Gleichgewicht mit seiner Umgebung befindet, enthält Gl. (33) noch einen Nicht-Gleichgewichtsfaktor  $Z$ , der ebenfalls dimensionslos ist. Nach dem Konzept des virtuellen Monomers, welches die gleiche Zusammensetzung wie der entstehende Cluster haben soll

[Kulmala *et al.*, 1992], kann dieser Faktor  $Z$  analog zu seinem durch *Zeldovich* [1942] abgeleiteten Gegenstück eines Einkomponentensystems (vgl. Abschnitt 2.7.1) ausgedrückt werden, d.h.:

$$Z = \sqrt{\frac{\sigma}{k_B T}} \times \frac{(1-x)V(\text{H}_2\text{O}) + xV(\text{H}_2\text{SO}_4)}{2\pi r^2} \quad (35)$$

**3.1.1.2 Heterogenes Wachstum und Koagulation.** Die durch homogene Nukleation entstandenen  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$ -Cluster bestehen, abhängig von den momentan vorherrschenden physikalischen Bedingungen, aus mindestens zwei  $\text{H}_2\text{SO}_4$  Molekülen und drei bis zehn Wassermolekülen. Durch die heterogene Aufnahme von Wasser,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Molekülen/Hydraten und  $\text{HNO}_3$ -Molekülen aus der Gasphase sowie durch Koagulation der Cluster untereinander werden diese mit der Zeit wachsen. Die Gibbsenergie ternärer Tröpfchen kann wiederum durch den Ausdruck in Gl. (32) beschrieben werden, der wohlgermerkt noch durch einen Term  $-k_B T [N(\text{HNO}_3) - x(\text{HNO}_3)] \ln(p(\text{HNO}_3)/p^0(\text{HNO}_3))$  ergänzt werden muß.

Im Hinblick auf noch vertretbare Rechenzeiten wurden die durch homogene Nukleation, heterogenes Wachstum und Koagulation entstehenden  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ -Cluster nur für  $N(\text{H}_2\text{SO}_4) \leq 8$  bzw.  $N(\text{HNO}_3) \leq 8$  vollständig dargestellt. Für  $N(\text{H}_2\text{SO}_4) > 8$  bzw.  $N(\text{HNO}_3) > 8$  hingegen wurde die Behandlung derart vereinfacht, daß  $n$  benachbarte Clustergrößen (parametrisiert durch  $N(\text{H}_2\text{SO}_4)$  und  $N(\text{HNO}_3)$ ) durch eine einzige Größe  $\bar{N}(\text{H}_2\text{SO}_4)$  bzw.  $\bar{N}(\text{HNO}_3)$  ersetzt werden, wobei  $\bar{N}(\text{H}_2\text{SO}_4) = (N(\text{H}_2\text{SO}_4) - N(\text{H}_2\text{SO}_4) \bmod n)$  ist. Die Zahl  $n$  ist ein Viertel der nächstniedrigeren Zweierpotenz. Auf diese Weise werden alle  $N(\text{H}_2\text{SO}_4)$ -Werte, die aufeinander folgenden Zweierpotenzen entsprechen, durch je drei äquidistante Zwischenwerte ergänzt. In einer analogen Weise wurde mit  $\bar{N}(\text{HNO}_3)$  verfahren. Trotz dieser Vereinfachung ist die Beschreibung der Aerosoldynamik in der Abgasfahne hinreichend genau.

**Wachstumskinetik.** Aufgrund der großen Mengen emittierten Wasserdampfes kann seine Aufnahme durch  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4/(\text{HNO}_3)$ -Cluster als spontaner Prozeß behandelt werden. Die resultierende Menge an  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekülen im Cluster ist durch die in Abschnitt 2.7.2 beschriebene Bedingung  $\partial \Delta G / \partial N(\text{H}_2\text{O}) = 0$  eindeutig festgelegt. Erst nach der Aufnahme weiterer  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -



oder  $\text{HNO}_3$ -Moleküle bzw. dem Zusammenwachsen zweier Cluster erfolgt eine erneute Anpassung des Wassergehalts.

$\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{HNO}_3$  hingegen sind in relativ geringen Mengen in der Abgasfahne enthalten. Daher wird das weitere Wachstum der durch homogene Nukleation entstandenen  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$ -Cluster im wesentlichen durch die Auftreffraten von  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Molekülen und -Hydraten sowie die aus der Brown'schen Theorie abgeleitete Koagulation der Cluster untereinander kontrolliert [Smoluchowski, 1917; Seinfeld, 1986]. In beiden Fällen wurde angenommen, daß der Akkomodationskoeffizient von der Summe der Radien der kollidierenden Teilchen abhängt. Beginnend mit  $\gamma(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,01$  bei  $r = 0,3$  nm für ein einzelnes  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Molekül steigt dieser linear an und erreicht bei  $r = 10$  nm seinen maximalen Wert von  $\gamma(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1$  [Kärcher, 1998]. Der Akkomodationskoeffizient für die heterogene Kondensation von  $\text{HNO}_3$  hingegen wurde größenunabhängig als  $\gamma(\text{HNO}_3) = 0,1$  angenommen [Reihs et al., 1990]. Da aufgrund der eingeschränkten freien Weglänge speziell größerer Aerosole eine Knudsenkorrektur nötig ist, hat die Kondensationsrate von Molekülen (1) auf Clustern (2) bzw. die Koagulationsrate von zwei Clustern (1) und (2) letztendlich folgende Form [Dahneke, 1983; Seinfeld, 1986]:

$$J_{12} = K_{12} n_1 n_2 \quad ; \quad \text{mit} \quad (36)$$

$$K_{12} = 4\pi \gamma (r_1 + r_2) (D_1 + D_2) f(Kn, \gamma)$$

Dies stellt eine Verallgemeinerung von Gl. (31) in Abschnitt 2.7 dar. Da  $J_{12}$  die Bildungsrate der neuen Aerosolspezies pro Volumeneinheit darstellt, ist ihre Dimension  $\text{m}^{-3}\text{s}^{-1}$ . Hierbei ist der Knudsenfaktor  $f(Kn, \gamma) = (1 + Kn)/[\gamma + 2Kn(1 + Kn)]$  eine Funktion der Knudsenzahl  $Kn = 2(D_1 + D_2)/[(r_1 + r_2)v_{\text{therm}}]$  bzw. des Akkomodationskoeffizienten  $\gamma$  [Seinfeld, 1986].  $n_1$  und  $n_2$  sind die jeweiligen Anzahldichten in der Gasphase. Die Diffusionskoeffizienten  $D_1$  und  $D_2$  in der Gasphase wurden nach dem durch Chapman und Cowling [1970] hergeleiteten Ausdruck berechnet:

$$D_i = \frac{3\pi}{32} \lambda_i v_{\text{therm}} \left( 1 + \frac{m_i}{m_{\text{Luft}}} \right) \quad (37)$$

Hierbei ist  $\lambda_i = k_B T / (\pi p_i d_i^2)$  die mittlere freie Weglänge des Moleküls bzw. Clusters in der Gasphase und  $d_i^2$  sein Stoßquerschnitt. Die mittlere Masse von Luft wurde in Gl. (37) mit  $m_{\text{Luft}} = 28,8 \text{ g mol}^{-1}$  angenommen.

Aufgrund ihrer hohen Dampfdrücke kann die Salpetersäure in  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$ -Clustern nur dann stabil sein, wenn die lokale Bedingung  $p(\text{HNO}_3) > p^0(\text{HNO}_3)$  erfüllt ist. Im umgekehrten Falle werden die im Cluster bereits vorhandenen  $\text{HNO}_3$ -Moleküle wieder freigesetzt.

**Ionengefördertes Partikelwachstum.** Aufgrund zahlreicher experimenteller und theoretischer Untersuchungen (siehe Einführung) muß im Hinblick auf eine realistische Beschreibung der Aerosoldynamik auch der Einfluß der Chemiionen berücksichtigt werden. Hierbei ist klar, daß aufgrund der abstoßenden Coulombwechselwirkung zwischen zwei geladenen Teilchen bei der Korrektur der oben beschriebenen Kondensations- und Koagulationsprozesse nur die Kombinationen neutral/neutral und neutral/geladen berücksichtigt werden müssen. Da die emittierten Chemiionen durchweg einfach geladen sind [Arnold *et al.*, 1998], können die auf Schwefelsäure basierenden Cluster ebenfalls nur maximal eine Ladung tragen.

Während für die Nukleationsrate ionisierter Cluster der gleiche Wert wie im neutralen Fall angenommen wurde [Kärcher, 1998], müssen die in Gl. (36) im letzten Unterabschnitt aufgezeigten Kondensations- bzw. Koagulationsraten mit einem zusätzlichen, empirischen Faktor  $B$  multipliziert werden, welcher der größenabhängigen Monopol/Dipolwechselwirkung Rechnung trägt. Dieser Faktor fällt linear von  $B = 100$  (für ein  $\text{HSO}_4^-$ -Ion) auf  $B = 1$  (für geladene Cluster mit  $r = 5 \text{ nm}$ ) ab [Yu und Turco, 1997; Kärcher, 1998].

Aus Gründen der numerischen Effizienz werden neutrale und geladene Aerosole gemeinsam behandelt. Dies ist möglich, solange der ionische Anteil jeder Aerosolspezies durch einen Wert  $\alpha < 1$  repräsentiert wird. Letzterer muß allerdings in jedem Rechenschritt neu bestimmt werden. Da für jede einzelne Aerosolspezies  $n_i = n_i^- + n_i^0$  gelten muß, ergibt sich für die Abbauraten der kollidierenden Aerosole

$$\frac{dn_i}{dt} = (1 + \alpha_i(B_i - 1)) \left( \frac{dn_i}{dt} \right)^* \quad ; \quad i = 1, 2 \quad (38)$$

Hierbei werden die Abbauraten ohne Berücksichtigung des Ioneneffekts mit  $(dn_i/dt)^*$  bezeichnet. Offensichtlich gilt stets  $(dn_i/dt) \geq (dn_i/dt)^*$ . Die Bildungsrate der neuen Spezies hingegen hat die Form

$$\begin{aligned} \left( \frac{dn_3}{dt} \right)^- &= K_{12}(B_1 n_1^- n_2^0 + B_2 n_1^0 n_2^-) = K_{12} n_1 n_2 [B_1 \alpha_1 (1 - \alpha_2) + B_2 \alpha_2 (1 - \alpha_1)] \\ \left( \frac{dn_3}{dt} \right)^0 &= K_{12} n_1^0 n_2^0 = K_{12} n_1 n_2 (1 - \alpha_1)(1 - \alpha_2) \end{aligned} \quad (39)$$

Aus Gl. (39) läßt sich nach jedem Zeitintervall  $\Delta t$  der ionische Anteil der neu entstehenden Aerosolspezies errechnen, und es ergibt sich:

$$\alpha_3^{\text{neu}} = \frac{n_3^- + \Delta n_3^-}{n_3 + \Delta n_3} = \left( 1 + \frac{(1 - \alpha_3^{\text{alt}}) n_3 + \Delta n_3^0}{\alpha_3^{\text{alt}} n_3 + \Delta n_3^-} \right)^{-1} \quad (40)$$

Da die in Abschnitt 2.4 beschriebene Rekombination der Chemiionen sowohl Moleküle als auch ionisierte Cluster umfaßt, wird die Übertragung geladener Partikel in die neutrale Mode für jede Partikelsorte und bei jedem Rechenschritt bilanziert. Dies geschieht dadurch, daß die ionischen Anteile  $\alpha_i$  bei jedem Rechenschritt entsprechend der Rekombinationsrate der Chemiionen verringert werden.

### 3.1.2 Heterogene Kondensation von Wasserdampf auf Rußteilchen

**3.1.2.1 Aktivierungsprozeß.** Da die vom Triebwerk emittierten Rußpartikel in dieser Arbeit als hydrophob angenommen werden, können sie die aus der Gasphase auftreffenden Wassermoleküle zunächst nicht binden. Dies wird aber möglich sein, sobald auf ihren Oberflächen polare Gruppen (z.B.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) vorhanden sind. Da die für die Aktivierung der Rußpartikel erforderliche

Mindestmenge an adsorbierten  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Molekülen noch weitgehend unbekannt ist, wurde sie parametrisiert behandelt. Allerdings haben Laborstudien von *Lammel und Novakov* [1995] ergeben, daß der Gewichtsanteil an  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei Verbrennungsruß in der Größenordnung von 1% liegt. Dies entspricht etwa 500 Molekülen auf der Oberfläche eines einzelnen Rußpartikels. Angesichts einer erforderlichen Mindestbelegung von etwa  $10^4$  Molekülen ist dieser Wert aber sicherlich vernachlässigbar.

Sobald Schwefelsäuremoleküle und -Hydrate bzw.  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$ -Cluster vorhanden sind, werden sie durch Rußpartikel adsorbiert und deren Oberflächenbelegung sukzessive erhöhen. Die knudsenkorrigierte Adsorptionsraten beziehen sich jeweils auf ein einzelnes Rußpartikel. Daher haben sie im Unterschied zu den oben gezeigten Kondensations- bzw. Koagulationsraten die Dimension  $\text{s}^{-1}$ , und es gilt:

$$J_i = 4\pi\gamma_i r_{\text{Ruß}} D_i n_i f(Kn_p \gamma_i) \quad (41)$$

Hierbei steht  $n_i [\text{m}^{-3}]$  für die Anzahldichten von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Moleküle und Hydrate) bzw.  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$ -Clustern.  $r_{\text{Ruß}}$  bezeichnet den Radius des Rußpartikels. Da die Akkomodationskoeffizienten von  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Molekülen, -Hydraten und -Clustern auf Verbrennungsruß gegenwärtig unbekannt sind, wurde in dieser Arbeit ein maximaler Wert von  $\gamma = 1$  angenommen [*Brown et al.*, 1996a].

Wie in neueren Laborstudien gezeigt werden konnte, sind Rußpartikel für die Aufnahme von Wasser aktiviert, sobald sie eine Monolage  $\text{H}_2\text{SO}_4$  aufgenommen haben [*Wyslouzil et al.*, 1994]. Andererseits wurde die Aufnahme von Wasser auch schon bei einer partiellen Belegung mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nachgewiesen [*Lammel und Novakov*, 1995]. Um diesen Beobachtungen Rechnung zu tragen, wurde in dieser Arbeit die erforderliche  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Belegung in Form einer anteiligen Monolage ( $ML$ ) parametrisiert, d.h.:  $0 < ML < 1$ . Sobald diese Schwellenwerte erreicht sind, wird die heterogene Aufnahme von Wasser freigegeben.

Die Wachstumsgeschwindigkeit der aktivierten Rußpartikel hängt wohlgernekt stark vom Aggregatzustand der  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$ -Schicht auf der Oberfläche ab. Solange diese noch flüssig ist, stellt sich in völliger Analogie zum homogenen Nukleationspfad ein Gleichgewicht zwi-

schen adsorbierten und abdampfenden  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekülen ein. Auf diese Weise ist die Aufnahmefähigkeit von Wasser limitiert und das Wachstum der aktivierten Rußpartikel wird hauptsächlich durch das Auftreffen weiterer  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Moleküle und -Hydrate sowie  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4/(\text{HNO}_3)$ -Aerosole kontrolliert.

**3.1.2.2 Wachstum von Eis.** Sobald die lokale Temperatur hinreichend abgesunken ist, kann die flüssige  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$ -Schicht auf den Rußpartikeln gefrieren. Die entsprechende Übergangstemperatur ergibt sich aus den Schmelzkurven von Eis in wäßriger  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [Gable *et al.*, 1950]. Sie ist in Abb. 7 aufgetragen. Allerdings ist diese Temperatur nur ein thermodynamischer Grenzwert. Wie durch Bertram *et al.* [1996] gezeigt wurde, können z.B. durch homogene Nukleation entstandene  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$ -Tröpfchen ( $d \approx 0,2 \mu\text{m}$ ) um bis zu  $\Delta T = 40 \text{ K}$  unterkühlt werden. Dies steht auch im Einklang mit von Luo *et al.* [1994] bzw. Koop *et al.* [1997] durchgeführten Messungen an makroskopischen Proben. Um die maximale Auswirkung der Unterkühlung abzuschätzen, wurden in dieser Arbeit auch Rechnungen mit  $20 \text{ K} \leq \Delta T \leq 40 \text{ K}$  durchgeführt.

Sobald die  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$ -Beschichtung der Rußpartikel gefroren ist, wird die weitere Aufnahme von  $\text{H}_2\text{O}$  nurmehr durch einen kinetischen Ausdruck nach Dahneke [1983] bzw. Seinfeld [1986] berechnet (vgl. Abschnitt 2.7.2). Die entsprechende Rate  $J(\text{H}_2\text{O}) [\text{s}^{-1}]$  hat dann die Form

$$J(\text{H}_2\text{O}) = 4\pi r_{\text{Partikel}} D(\text{H}_2\text{O}) \frac{p(\text{H}_2\text{O}) - p_{\text{Eis}}^0(T)}{k_B T} f(Kn, \gamma=1) \quad (42)$$

Aufgrund ihrer schnell anwachsenden Durchmesser werden die Ruß/Eispartikel auch verstärkt  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Moleküle,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Hydrate und  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ -Aerosole adsorbieren. Dies führt zu einer spürbaren Reduzierung der entsprechenden Konzentrationen in der Abgasfahne. Da die entsprechenden Akkomodationskoeffizienten ( $\gamma_{\text{Eis}}$ ) unbekannt sind, wurden bei den Rechnungen in der vorliegenden Arbeit parametrisierte Werte im Bereich  $0,01 \leq \gamma_{\text{Eis}} \leq 1,0$  angenommen.

## 3.2 Homogene Nukleation von $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$ -Gemischen

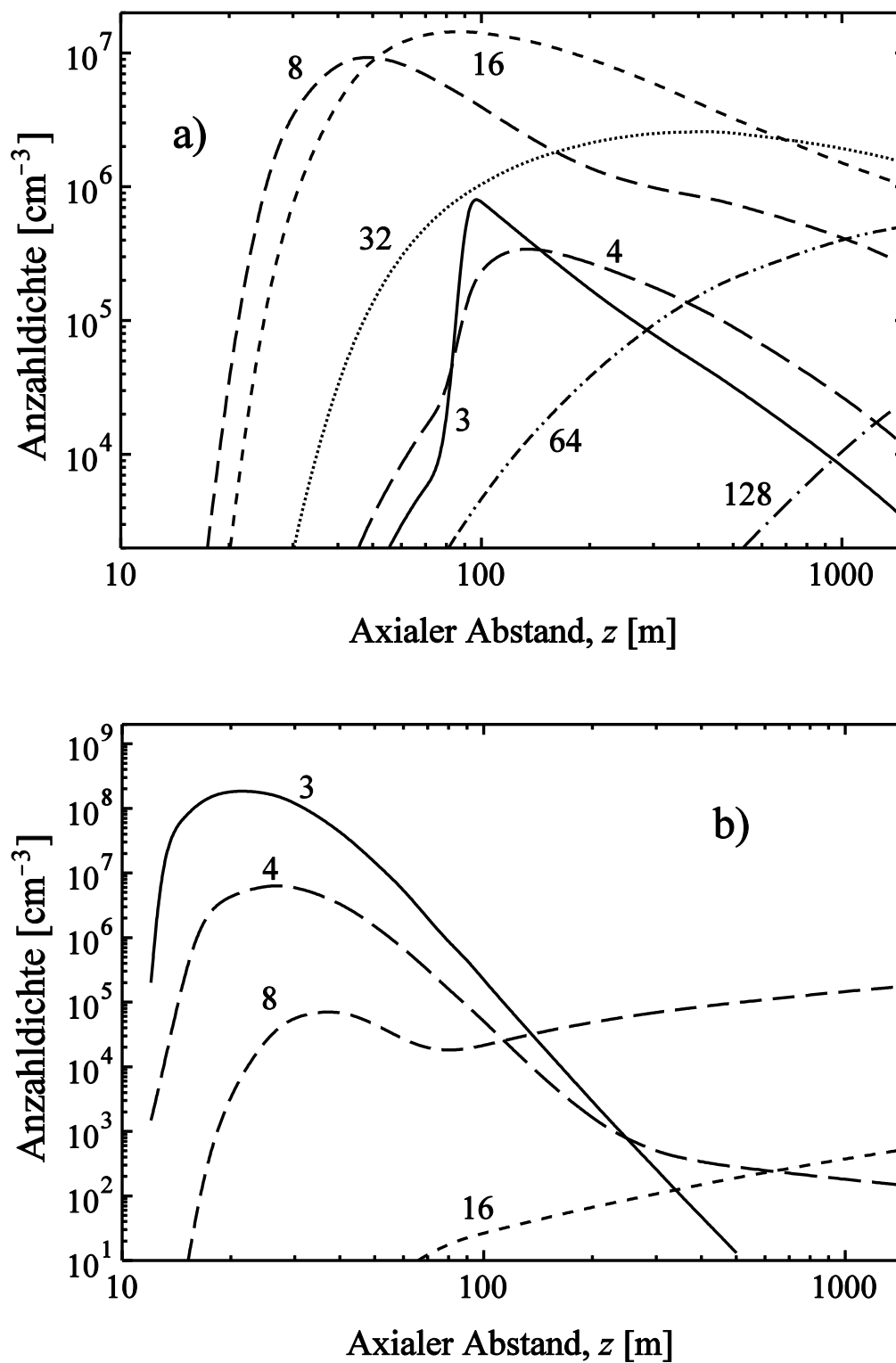
Die Entstehung der  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$ -Aerosole durch homogene Nukleation wurde nach der in Abschnitt 3.1.1 vorgestellten hydratkorrigierten und thermodynamisch konsistenten Theorie berechnet. Wie sich aus Gl. (33) leicht ablesen läßt, hängen die Nukleationsraten bzw. Anzahldichten der Aerosole stark von  $\text{EI}(\text{SO}_2)$  bzw.  $\text{EI}^*(\text{H}_2\text{SO}_4)$  ab. Auffallend sind bei Vernachlässigung der Chemiionen wohlgerneht ihre äußerst geringen Durchmesser, denn es ergaben sich durchweg Werte von maximal 7,5 nm am Ende des Jetbereichs, selbst für  $\text{EI}^*(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,023 \text{ g/kg}$ . Die Hydrate ( $N(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1$ ) wurden bei der Ermittlung der Anzahldichten nicht mitgezählt, da sie nach wie vor zur Gasphase gehören.

### 3.2.1 Einfluß von $\text{EI}^*(\text{H}_2\text{SO}_4)$ auf die Anzahldichten im Jetbereich

Im frühen Jetbereich ist die zeitliche Entwicklung der Anzahldichten von  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$ -Aerosolen als Funktion der axialen ( $z$ ) und der radialen Koordinate ( $r^*$ ) hauptsächlich eine Folge der noch stark inhomogenen Temperaturverteilung. Diese hat zusammen mit den lokalen Dampfdrücken von  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zunächst einen Einfluß auf die kritische Clustergröße, die bereits in den Abschnitten 2.7.1 bzw. 3.1.1.1 diskutiert wurde. Für die Anzahl der  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Moleküle in einem kritischen Cluster ergibt sich somit je nach Zusammensetzung der lokalen Parameter ein Wert von  $N(\text{H}_2\text{SO}_4) \geq 3$ . Die korrespondierende Anzahl an Wassermolekülen liegt typischerweise zwischen 10 und 13.

An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, daß die Nukleationsrate der Partikel mit  $N(\text{H}_2\text{SO}_4) = 4$  wegen der Proportionalität  $J \sim \exp(-\Delta G/k_B T)$  bereits deutlich kleiner ist als für  $N(\text{H}_2\text{SO}_4) = 3$ . Daher fallen auch die Beiträge für  $N(\text{H}_2\text{SO}_4) \geq 5$  kaum noch ins Gewicht. Da letztere ohnehin nur bei hohen Temperaturen bzw. kleinen Übersättigungen auftreten, wird die homogene Nukleation in Flugzeugabgasfahnen hauptsächlich durch den Bereich  $3 \leq N(\text{H}_2\text{SO}_4) \leq 4$  kontrolliert. Hierbei ist der Fall  $N(\text{H}_2\text{SO}_4) = 3$  im inneren Bereich der Abgasfahne energetisch bevorzugt, da dort zunächst höhere  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Konzentrationen vorherrschen. Insgesamt ergibt sich also eine räumlich stark inhomogene Größenverteilung der  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$ -Cluster, die im folgenden beschrieben werden soll.

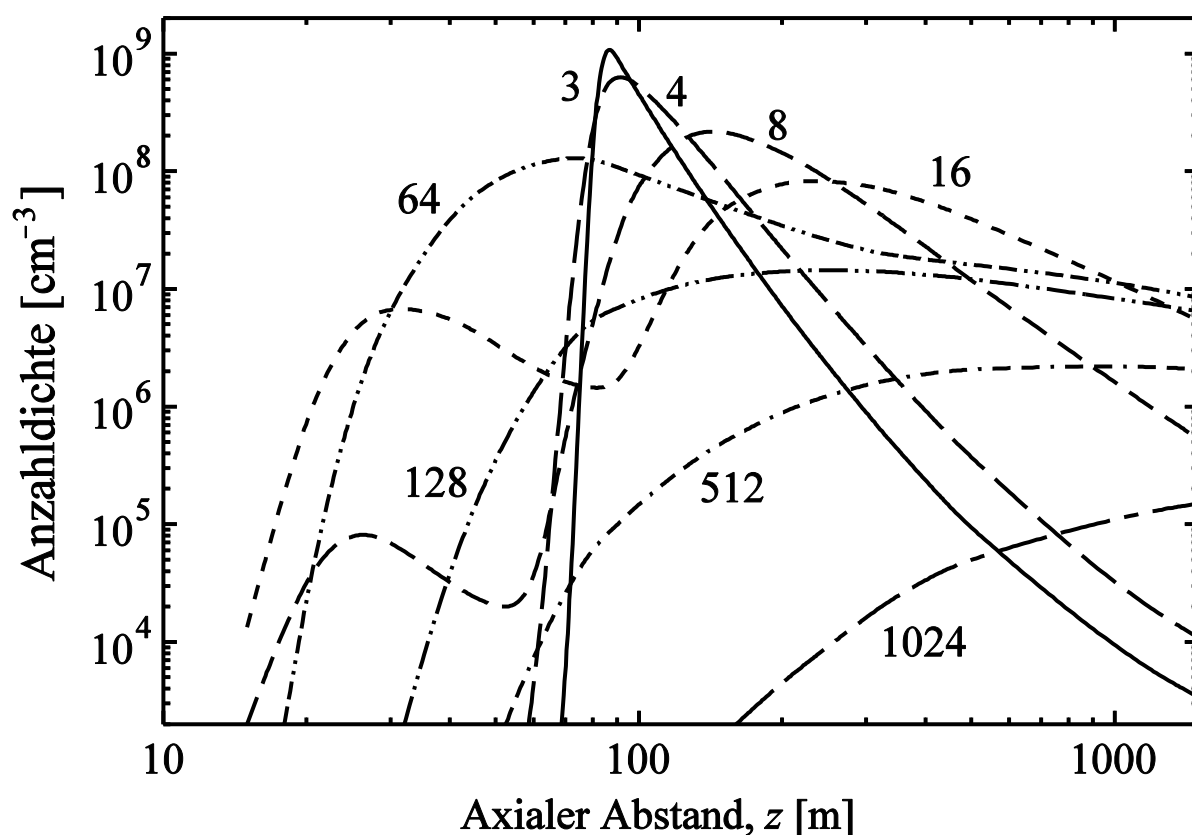
In den Abbildungen 9a und 9b ist die entsprechende Situation für  $\text{EI}^*(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,006 \text{ g/kg}$  gezeigt, und zwar stellvertretend für die Mittelachse der Abgasfahne ( $r^* = 0$ ) bzw.



**Abb. 9** Entwicklung der Anzahldichten von  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$ -Aerosolen, bestehend aus einer Anzahl von 3 bis 128  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Molekülen. Gezeigt ist die Situation für  $r^* = 0$  (a) bzw.  $r^* = 0,8$  (b). Es wurde  $\text{EI}^*(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,006 \text{ g/kg}$  bzw.  $T_u = 219 \text{ K}$  angenommen.

ihren äußeren Bereich ( $r^* = 0,8$ ). Für die physikalischen Bedingungen der Umgebungsluft wurden Werte von  $T_u = 219$  K bzw.  $p_u(\text{H}_2\text{O}) = 0,02$  mbar angenommen. Aufgetragen sind jeweils die Anzahldichten bestimmter, durch  $N(\text{H}_2\text{SO}_4)$  charakterisierter Partikelgrößen gegen den axialen Abstand ( $z$ ). Wie man sieht, hängen im zentralen Bereich der Abgasfahne die Anzahldichten der kleinsten  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$ -Cluster ( $N(\text{H}_2\text{SO}_4) \leq 4$ ) in einer komplizierten Weise von  $z$  ab. Dies liegt hauptsächlich daran, daß für  $z < 60$  m im Bereich der Mittelachse ( $r^* \leq 0,3$ ) die lokale Temperatur noch zu hoch ist, um eine homogene Nukleation zu ermöglichen. Aus diesen Gründen werden kleine Cluster mit  $N(\text{H}_2\text{SO}_4) \leq 4$  zunächst ausschließlich von den bereits stärker abgekühlten äußeren Bereichen der Abgasfahne eingemischt. In diesem Zusammenhang sei auch auf den räumlichen Temperaturverlauf in Abb. 3 verwiesen.

Im Bereich  $60 \text{ m} < z < 90 \text{ m}$  setzt die homogene Nukleation zunehmend auch im inneren Bereich der Abgasfahne ein. Die Grenze liegt hier zunächst bei  $r^* = 0,36$  und verschiebt sich



**Abb. 10** Ähnliche Situation wie in Abb. 9, jedoch für extrem schwefelreichen Treibstoff,  $\text{EI}^*(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,023 \text{ g/kg}$ .

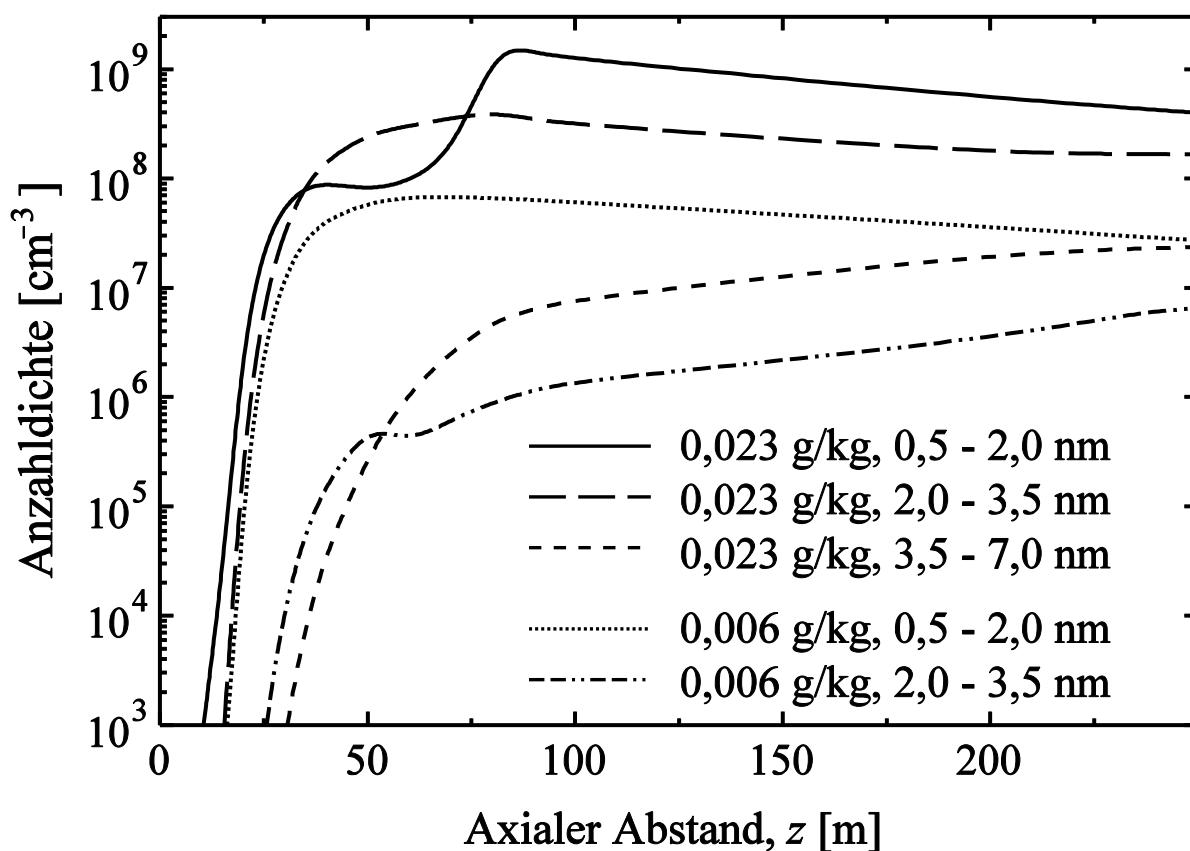


mit zunehmendem axialem Abstand zur Mittelachse hin, welche bei  $z = 90$  m schließlich erreicht wird. Das Einsetzen der homogenen Nukleation im mittleren Bereich der Abgasfahne sieht man in Abb. 9 am steilen Anstieg der Anzahldichten von Clustern mit  $N(\text{H}_2\text{SO}_4) = 3$ . Für  $z > 90$  m geht die Nukleationsrate bereits wieder deutlich zurück, da aufgrund der rasch fallenden lokalen Temperatur der Dampfdruck von Wasser sehr klein wird. Somit tendiert der in Gl. (34) gezeigte Hydratkorrekturfaktor  $C_h$  zunehmend gegen Null.

Für höhere  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Emissionen verhält sich die Situation qualitativ durchaus ähnlich. In Abb. 10 ist beispielweise die Entwicklung der Anzahldichten auf der Mittelachse für schwefelreichen Treibstoff gezeigt. Bei ansonsten gleichen Umgebungsbedingungen bzw. Emissionen wurde hier jedoch  $\text{EI}^*(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,023$  g/kg gewählt. Im Vergleich zum Fall  $\text{EI}^*(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,006$  g/kg sind hier die Anzahldichten für  $N(\text{H}_2\text{SO}_4) \leq 4$  erheblich größer als für  $N(\text{H}_2\text{SO}_4) > 4$ . Dies ist darauf zurückzuführen, daß aufgrund der höheren  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Partialdrücke die kritische Clustergröße  $N(\text{H}_2\text{SO}_4) = 3$  auch in weiter außen liegenden Bereichen vertreten ist, was wegen  $J \sim \exp(-\Delta G/k_B T)$  wiederum zu höheren Nukleationsraten führt. Die ebenfalls erhöhten Anzahldichten für  $N(\text{H}_2\text{SO}_4) = 4$  ergeben sich daraus, daß aufgrund der hohen  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Partialdrücke auch die Wachstumsraten höher liegen.

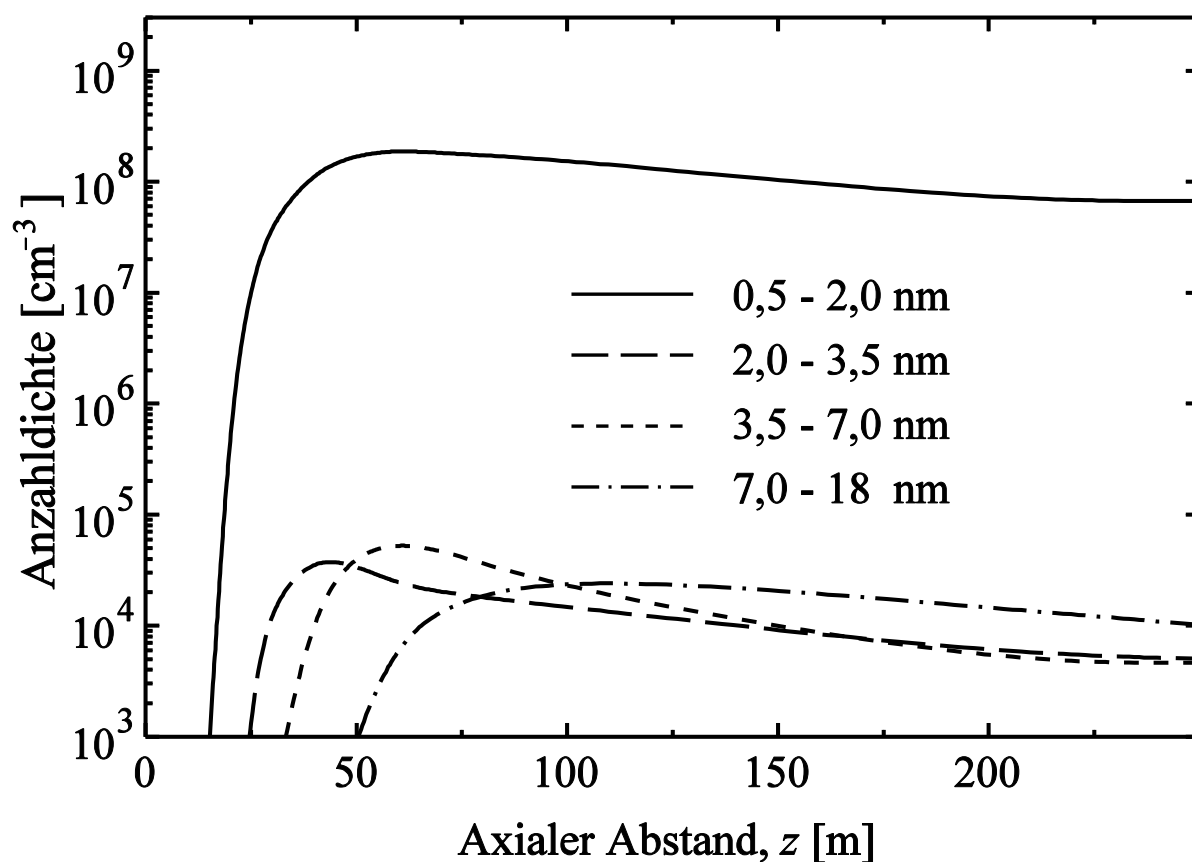
### 3.2.2 Modifikationen bei Berücksichtigung der Chemiionen

Grundlegende Änderungen in der Größenverteilung der  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$ -Cluster ergeben sich, wenn man in der homogenen Nukleationsroute auch die Chemiionen berücksichtigt. In Abb. 11 ist die Entwicklung der Anzahldichten nochmals für den Fall ohne Chemiionen und für verschiedene Größenbereiche (0,5...2 nm, 2...3,5 nm und 3,5...7 nm) zusammengefaßt. Die Obergrenzen dieser Größenbereiche entsprechen in etwa Werten von  $N(\text{H}_2\text{SO}_4) = 16$ , 128 bzw. 1024. Gezeigt ist die Situation für effektive  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Emissionsindizes von 0,006 bzw. 0,023 g/kg. Wie man sieht, bewegt sich die gesamte Anzahldichte von Aerosolen mit  $2 \text{ nm} \leq d \leq 7 \text{ nm}$  in der Größenordnung von  $10^7$ - $10^8 \text{ cm}^{-3}$ . Hingegen liegt selbst für  $\text{EI}^*(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,023$  g/kg die Anzahldichte der Cluster mit Durchmessern von mehr als 7 nm unterhalb von  $1 \text{ cm}^{-3}$ . Weiterhin ist der auffällige Verlauf der Kurve für  $d \leq 2 \text{ nm}$  in axialen Entfernungen um  $z = 50$  m eine Folge des im letzten Abschnitt diskutierten Einsetzens der homogenen Nukleation auch auf der Mittelachse der Abgasfahne.



**Abb. 11** Entwicklung verschiedener Partikelgrößen für  $T_u = 219$  K bzw.  $p_u(\text{H}_2\text{O}) = 0,02$  mbar auf der Mittelachse. Es wurden effektive  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Emissionsindizes von 0,023 g/kg (durchgezogene Linien) bzw. 0,006 g/kg (gestrichelte Linien) angenommen. Chemiionen wurden vernachlässigt.

Im Gegensatz zum soeben betrachteten Fall führt die Berücksichtigung der Chemiionen bereits für  $z < 100$  m zu einer erhöhten Koagulationsrate und somit zu einem schnelleren Wachstum, siehe Abb. 12. Dies hat zur Folge, daß selbst für recht kleine  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Emissionen von 0,006-0,01 g/kg größere Anzahlen an Partikeln mit  $7 \text{ nm} < d < 18 \text{ nm}$  entstehen. Andererseits erreichen Aerosole mit Durchmessern zwischen 2 und 7 nm erheblich niedrigere Anzahl-dichten. Nahezu unverändert hingegen bleiben die Anzahl-dichten der Aerosole mit  $d < 2 \text{ nm}$ . Wie man aus Abb. 12 sieht, liegen sie um mindestens drei Größenordnungen über denen des Größenbereichs  $2 \text{ nm} < d \leq 7 \text{ nm}$ . Der Grund hierfür ist hauptsächlich darin zu suchen, daß die Neubildung von  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$ -Clustern durch homogene Nukleation selbst dann noch anhält, wenn die Rekombination der Chemiionen [Arnold et al., 1999] längst vollendet ist und die Kon-



**Abb. 12** Ähnliche Situation wie in Abb. 11, aber für  $EI^*(H_2SO_4) = 0,008 \text{ g/kg}$  und eine anfängliche Ionendichte von  $1 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$ .

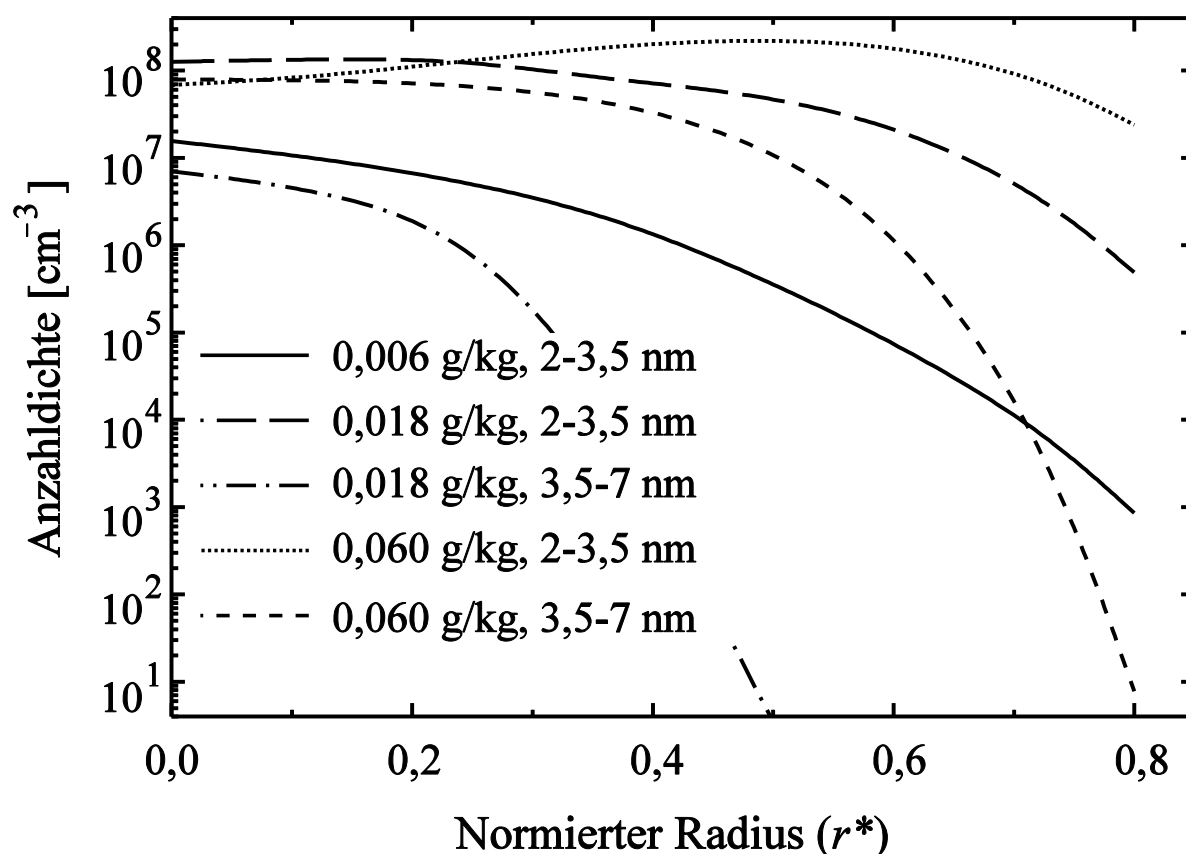
densations- und Koagulationsraten auf ihre normalen Werte zurückgegangen sind. In größeren axialen Entfernungen gehen die Anzahldichten aufgrund fortgesetzter Verdünnung und Aufweitung der Abgasfahne zurück. Am Ende des Jetbereichs beträgt die Anzahldichte für Aerosole mit  $7 \text{ nm} < d < 18 \text{ nm}$  etwa  $2,5 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}$ .

Insgesamt gesehen führt die Berücksichtigung der Chemiionen zu einer beträchtlichen Anzahl von Aerosolpartikeln mit  $d > 7 \text{ nm}$ . Für die größten Aerosole ergab sich bei einer angenommenen  $H_2SO_4$ -Emission von  $0,008 \text{ g/kg}$  eine Anzahldichte von etwa  $10^4 \text{ cm}^{-3}$  im ganzen Jetbereich. Dies steht auf den ersten Blick in scheinbarem Widerspruch zu neueren Ergebnissen von *in-situ*-Messungen [Schröder *et al.*, 1998] und begleitenden Modellrechnungen [Kärcher *et al.*, 1998b]. Wie in diesen beiden Veröffentlichungen gezeigt wurde, liegen für  $H_2O/H_2SO_4$ -Aerosole mit Durchmessern im Bereich  $d \approx 14 \text{ nm}$  die Anzahldichten bei etwa  $10^7 \text{ cm}^{-3}$ . Dieser

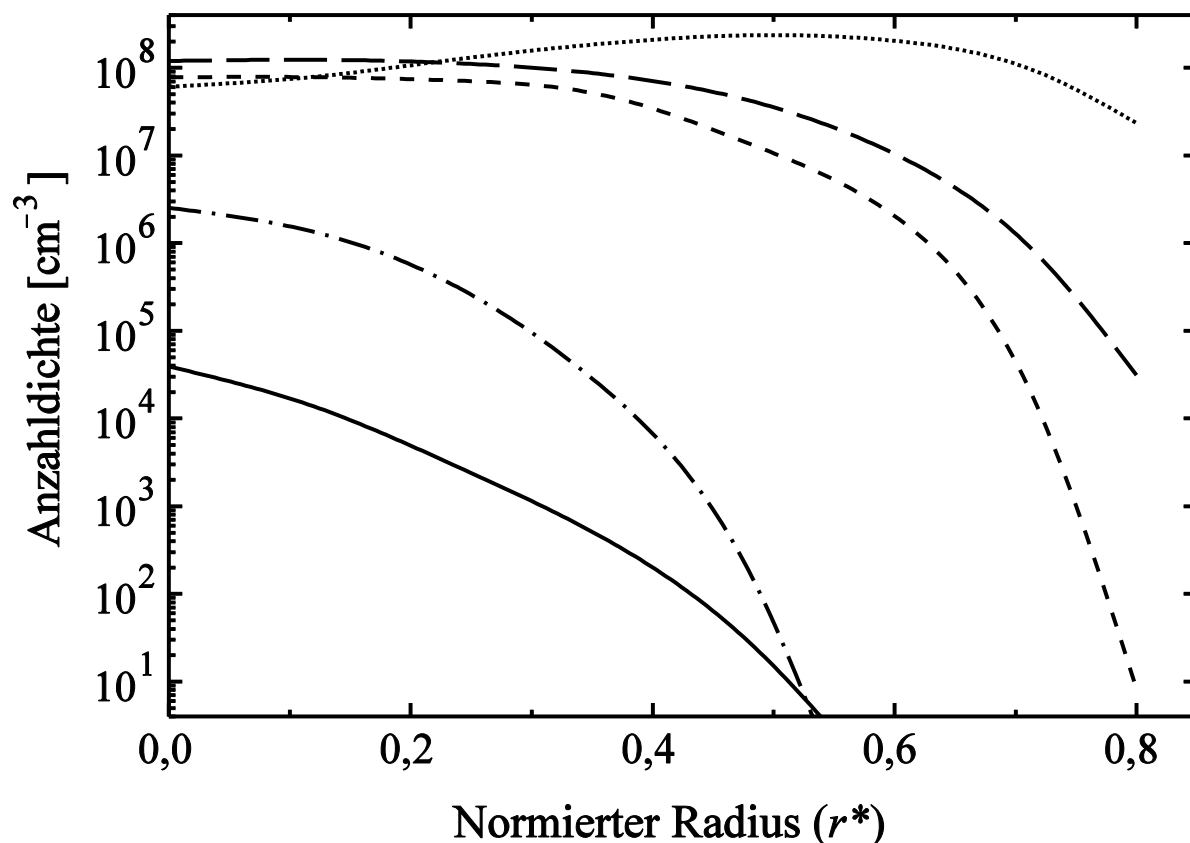
Wert basiert wohlgermerkt auf einem Emissionsindex von  $EI(SO_2) = 2,6 \text{ g/kg}$ , einem  $S(VI)/(S(VI)+S(IV))$ -Verhältnis von 1,8% und somit einer effektiven  $H_2SO_4$ -Emission von  $0,047 \text{ g/kg}$ . Weiterhin wurde eine anfängliche Ionenkonzentration von  $n_{ion}^+ = n_{ion}^- = 2 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$  angenommen. Da einerseits die Nukleationsrate von der Gesamtmenge der in der Abgasfahne produzierten Schwefelsäure abhängt und andererseits die Koagulationsrate proportional zum Quadrat der Gesamtanzahl der Partikel ist, kann dieser scheinbare Widerspruch problemlos aufgelöst werden.

### 3.2.3 Größenverteilung am Ende des Jetbereichs

Der Emissionsindex von  $SO_2$  hat einen starken Einfluß nicht nur auf die Anzahl der in der



**Abb. 13** Anzahldichten von  $H_2O/H_2SO_4$ -Aerosolen mit Durchmessern von 2,0-3,5 nm bzw. 3,5-7,0 nm am Ende des Jetbereichs. Es wurden effektive  $H_2SO_4$  Emissionsindizes von 0,006-0,06 g/kg und eine Umgebungstemperatur von  $T_u = 229 \text{ K}$  angenommen. Für  $EI^*(H_2SO_4) = 0,006 \text{ g/kg}$  bleiben die Durchmesser stets kleiner als 3,5 nm. Chemiionen wurden hier nicht berücksichtigt.



**Abb. 14** Ähnliche Situation wie in Abb. 13, jedoch für eine Umgebungstemperatur von  $T_u = 219$  K.

Abgasfahne insgesamt entstehenden  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$ -Aerosole, sondern auch auf ihre radiale Verteilung im späten Jetbereich. In den Abbildungen 13 und 14 wird die radiale Abhängigkeit der integralen Anzahldichten aller  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$ -Aerosole mit Durchmessern von 2,0-3,5 nm bzw. 3,5-7,0 nm am Ende des Jetbereichs ( $z = 1500$  m) gegenübergestellt, und zwar für  $0,006 \text{ g/kg} \leq \text{EI}^*(\text{H}_2\text{SO}_4) \leq 0,018 \text{ g/kg}$ . Deutlich zu erkennen ist zunächst, daß die Anzahldichten der  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$ -Aerosole für  $\text{EI}^*(\text{H}_2\text{SO}_4) < 0,06 \text{ g/kg}$  ihr Maximum durchweg auf der Mittelachse der Abgasfahne haben.

Einen wichtigen Einfluß auf die radiale Verteilung der Anzahldichten übt weiterhin die Wahl der Umgebungstemperatur aus. Für mittlere Schwefelgehalte ( $0,006 \text{ g/kg} \leq \text{EI}^*(\text{H}_2\text{SO}_4) \leq 0,018 \text{ g/kg}$ ) werden bei einem angenommenen Wert von  $T_u = 229$  K deutlich mehr  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$ -Cluster erzeugt als für  $T_u = 219$  K. Die Ursache hierfür ist in der Hydratkorrektur der

---

homogenen Nukleation zu suchen, durch die sich die Temperaturabhängigkeit der Nukleationsrate gegenüber der klassischen Theorie [Reiss, 1950] qualitativ umkehrt. Dies kann man auch anhand der mathematischen Form des Korrekturfaktors  $C_h$  in Gl. (34) erkennen. Dieser Effekt wird dadurch noch verstärkt, daß für  $T_u = 219$  K ein nicht unbeträchtlicher Teil der  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$ -Aerosole durch auf aktiviertem Ruß gewachsene Eispartikel (siehe weiter unten) adsorbiert wird. Dies ist für  $p_u(\text{H}_2\text{O}) = 0,02$  mbar bei einer Umgebungstemperatur von 229 K jedoch nicht mehr der Fall.

Für hohe Emissionsindizes von  $\text{EI}^*(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,06$  g/kg hingegen hängen die Anzahldichten der  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$ -Aerosole nur noch relativ schwach von der Temperatur ab. Dies liegt hauptsächlich daran, daß aufgrund der ohnehin hohen  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Konzentrationen in der Gasphase die homogene Nukleation der  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$ -Aerosole, ihr heterogenes Wachstum sowie die Koagulation auch im äußeren Bereich der Abgasfahne relativ schnell erfolgen. Dies führt seinerseits zu einem raschen Verbrauch von  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Molekülen und -hydraten. Dennoch ist aufgrund der leicht erhöhten Koagulations- und Wachstumsraten der Aerosole im inneren Bereich der Abgasfahne die integrale Anzahldichte der kleineren Partikel (Durchmesser von 2,0-3,5 nm) etwas geringer als am Rand.

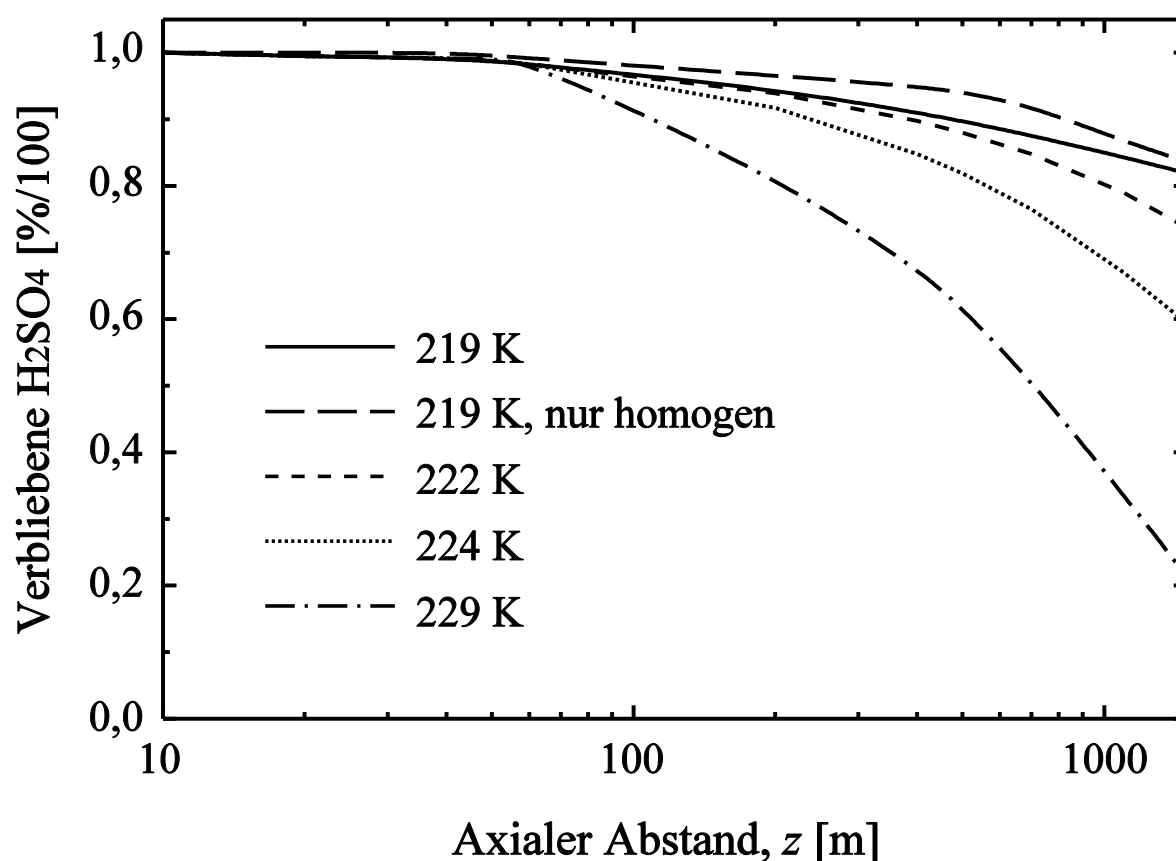
Modellrechnungen, in denen die Rußpartikel erst nach Erreichen einer fraktalen Oberflächenbelegung ( $0,1 \leq ML \leq 0,3$ ) als aktiviert angenommen wurden, führten nur für  $\text{EI}^*(\text{H}_2\text{SO}_4) \geq 0,018$  g/kg zu den gleichen Ergebnissen wie für  $ML = 0$ . Der Grund hierfür ist hauptsächlich darin zu suchen, daß die erforderliche Belegung der Rußoberflächen mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  schnell erreicht wurde und somit die Adsorption der  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Moleküle und -Hydrate auf den rasch wachsenden Eispartikeln nicht nennenswert verzögert wurde. Für kleinere  $\text{EI}^*(\text{H}_2\text{SO}_4)$  hingegen verhielt sich der durch homogene Nukleation verbrauchte Anteil der Schwefelsäure ähnlich wie in Testrechnungen, in denen die heterogene Kondensation vernachlässigt wurde. Denn im Gegensatz zum letzten Fall waren die Rußpartikel erst aktiviert, nachdem die homogene Nukleation durch den selbst verursachten Verbrauch gasförmiger Schwefelsäure bereits abgeklungen war.

### 3.3 Wechselwirkung der homogenen und heterogenen Kondensation

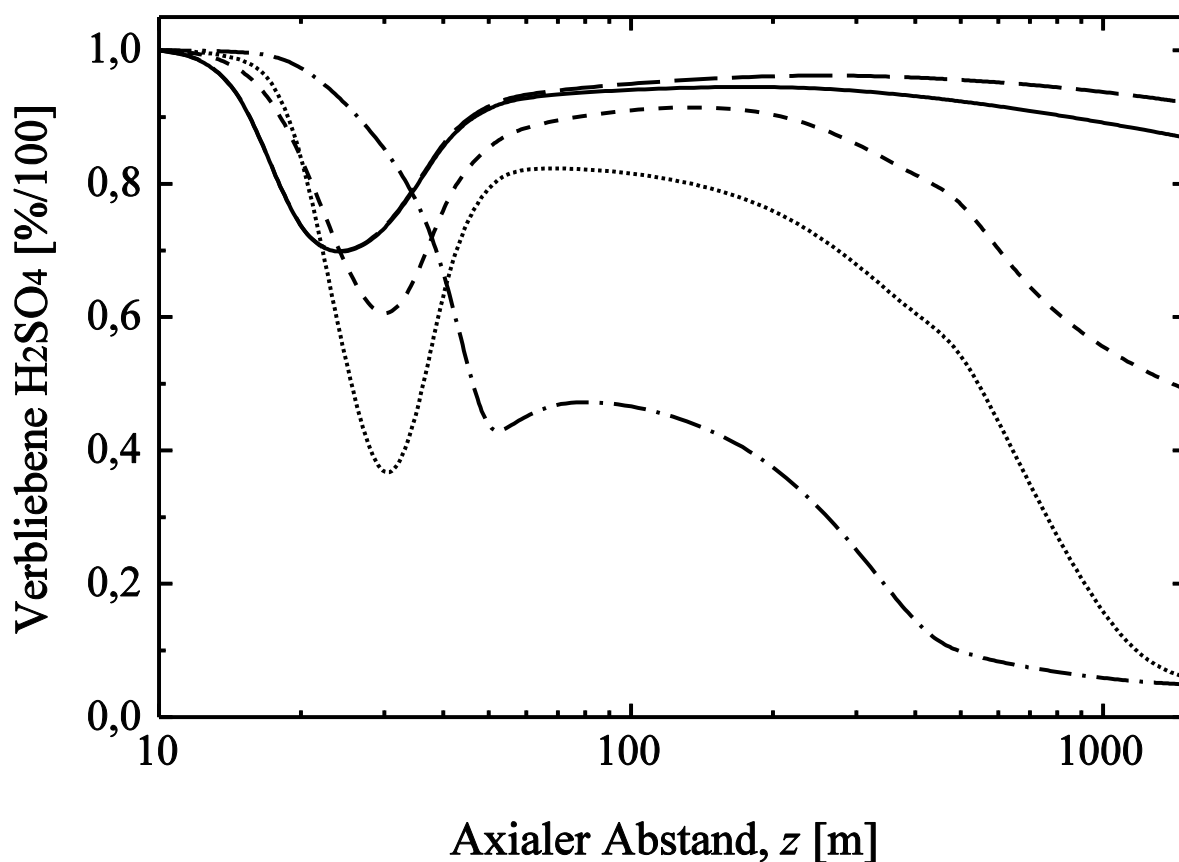
#### 3.3.1 Zeitliche Entwicklung der $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Konzentration

Da sowohl durch die homogene als auch durch die heterogene Kondensation  $\text{H}_2\text{SO}_4$  aus der Gasphase verbraucht wird, sind beide Pfade stark miteinander gekoppelt. Hinzu kommt, daß die Rußaktivierung nicht nur durch die Adsorption von  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Molekülen und -Hydraten erreicht wird, sondern auch durch die von  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$ -Aerosolen. Aus diesen Gründen ist es durchaus interessant, die Entwicklung der  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Konzentration in der Gasphase auch mit Modellrechnungen zu vergleichen, in denen entweder die homogene oder die heterogene Kondensation vernachlässigt wurde.

Mit zunehmender Entfernung vom Triebwerk werden  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Moleküle und -Hydrate sowie die durch die homogene Nukleation entstandenen Aerosole dadurch verbraucht, indem sie



**Abb. 15** Verbliebener prozentualer Anteil an  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Molekülen und -Hydraten in der Gasphase. Gezeigt ist die Situation auf der Mittelachse ( $r^* = 0$ ) und für verschiedene Umgebungstemperaturen. Es wurde  $\text{EI}(\text{Ruß}) = 0,05 \text{ g/kg}$  bzw.  $\gamma(\text{H}_2\text{SO}_4) = \gamma_{\text{Cluster}} = 0,01$  angenommen.

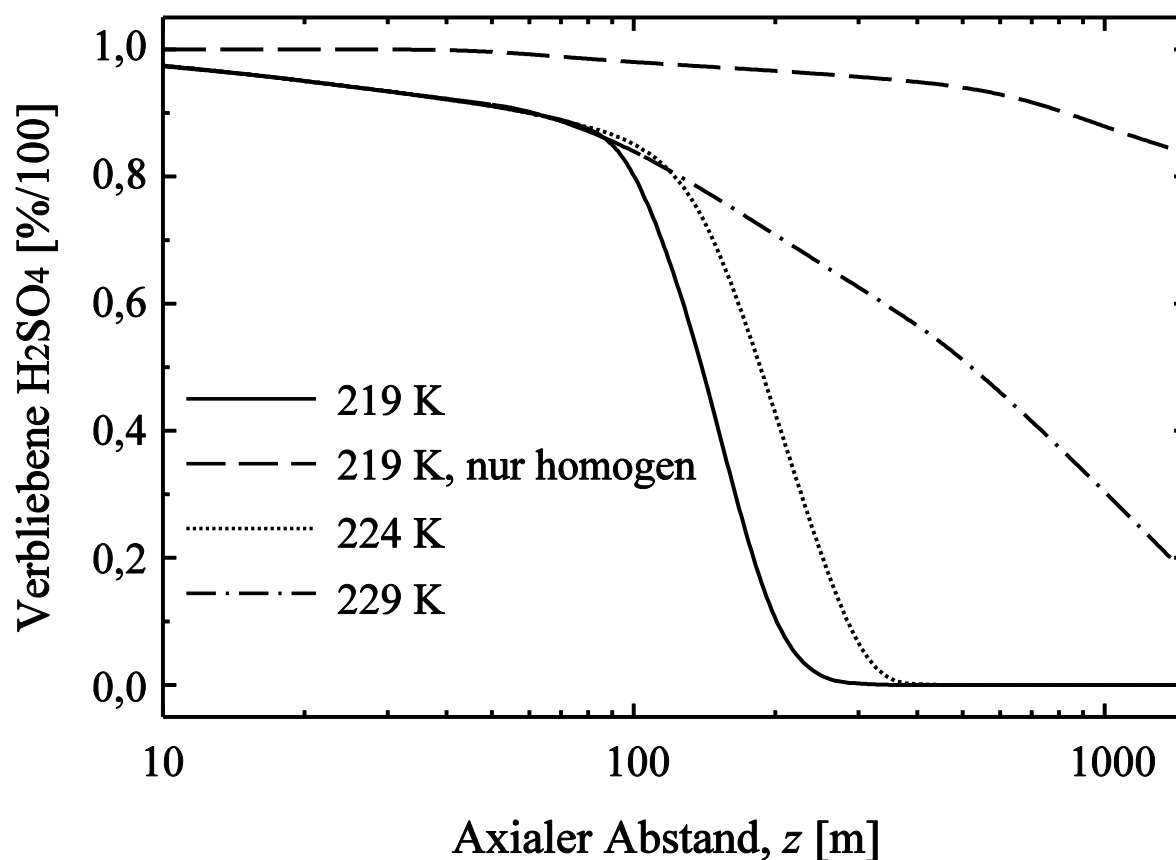


**Abb. 16** Ähnliche Situation wie in Abb. 15, jedoch für  $r^* = 0,8$ .

an den im späten Jetbereich bereits relativ großen Eispartikeln adsorbiert werden. Das Ausmaß hiervon wird im wesentlichen von der Anzahl der Ruß- bzw. Eispartikel sowie den entsprechenden, parametrisierten Akkomodationskoeffizienten abhängen. In den Abbildungen 15 bis 18 ist die Entwicklung von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in der Gasphase gegen den axialen Abstand aufgetragen, und zwar jeweils für Rußemissionsindizes von 0,05 g/kg ( $\gamma_{\text{Eis}} = 0,01$ ) und 0,5 g/kg ( $\gamma_{\text{Eis}} = 1$ ). Hierbei wurden die letzteren Annahmen getroffen, um das maximale Ausmaß des  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Verbrauchs in der Gasphase abzuschätzen.

Für die Kombination  $\text{EI}(\text{Ruß}) = 0,05$  g/kg und  $\gamma = 0,01$  wird der Verbrauch von  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Molekülen und -Hydraten hauptsächlich durch die homogene Nukleation kontrolliert. Vergleicht man Rechnungen mit und ohne heterogene Kondensation miteinander, so stellt man fest, daß der relative Unterschied im  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Verbrauch höchstens 5% beträgt. Dies geht auch deutlich aus den Abbildungen 15 und 16 hervor. Der plötzliche Einbruch in der  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Konzentration auf

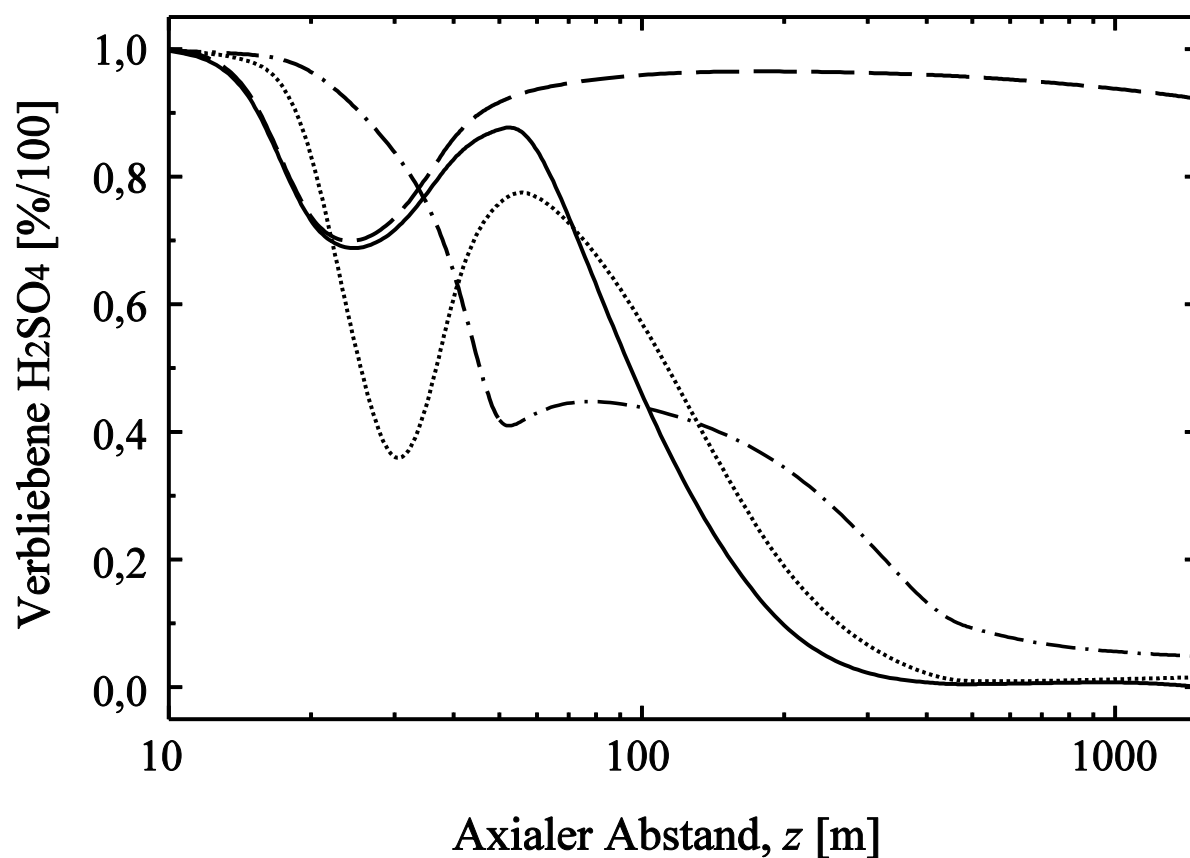




**Abb. 17** Ähnliche Situation wie in Abb. 15, jedoch für  $\text{EI}(\text{Ruß}) = 0,5 \text{ g/kg}$  und  $\gamma(\text{H}_2\text{SO}_4) = \gamma_{\text{Cluster}} = 1$ .

der Mittelachse wird durch das Einsetzen der homogenen Nukleation bei  $z \approx 60 \text{ m}$  verursacht. Im äußeren Bereich der Abgasfahne entstehen  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$ -Aerosole andererseits schon bei  $z \approx 10 \text{ m}$ . Wie man aus Abb. 16 ersehen kann, führt dies innerhalb der ersten 30 m hinter dem Triebwerk praktisch zu einem vorübergehenden Totalverbrauch der Schwefelsäure. Allerdings steigt durch die noch nicht abgeschlossene Umsetzung von  $\text{SO}_2$  zu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (siehe auch Abb. 5) sowie die Einmischung von zusätzlicher  $\text{H}_2\text{SO}_4$  aus dem inneren Bereich der Abgasfahne das Verhältnis zwischen  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Molekülen und Aerosolen wieder an und erreicht für  $z \approx 100 \text{ m}$  ein relatives Maximum.

Für  $\text{EI}(\text{Ruß}) = 0,5 \text{ g/kg}$  und  $\gamma = 1$  sieht man andererseits, daß der Verbrauch von  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Molekülen und -Hydraten erheblich stärker ist und für axiale Entfernungen von mehr als 100 m



**Abb. 18** Ähnliche Situation wie in Abb. 17, jedoch für  $r^* = 0,8$ .

insbesondere bei Umgebungstemperaturen unterhalb von 229 K sein Maximum erreicht. Der Grund hierfür ist hauptsächlich darin zu suchen, daß die Moleküle und Hydrate mit maximaler Effizienz durch die schnell wachsenden Eispartikel adsorbiert werden. Der Verbrauch an gasförmiger  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wirkt sich daher auch negativ auf die Nukleationsrate von  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$ -Clustern sowie ihr weiteres Wachstum durch die heterogene Aufnahme von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und Wasser aus. Darüber hinaus wird durch Adsorption an den Eispartikeln auch die Anzahldichte der bereits vorhandenen  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$ -Aerosole empfindlich reduziert. In Rechnungen mit einer angenommenen Umgebungstemperatur von 229 K blieb die Oberflächenbelegung der Rußpartikel andererseits flüssig (siehe auch nächsten Unterabschnitt). Folglich verlief die Adsorption von Molekülen und Aerosolen aufgrund der klein bleibenden Durchmesser der Rußpartikel von weiterhin ca. 60 nm erheblich langsamer. Aus diesen Gründen stand ein größerer Anteil an  $\text{H}_2\text{SO}_4$  für die homogene Nukleation zur Verfügung.

### 3.3.2 Beitrag der $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$ -Aerosole zur Rußaktivierung

Aus einem Vergleich zwischen Modellrechnungen, in denen beide Kondensationspfade aktiv waren und solchen, bei denen einer von beiden abgeschaltet war, läßt sich weiterhin folgern, daß die Rußaktivierung zum größten Teil durch die Adsorption von  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Molekülen und -Hydraten erfolgen muß. Die Adsorption von  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$ -Clustern trägt höchstens zu einem Prozent zur Rußaktivierung bei, und somit kommt ihr eine untergeordnete Bedeutung zu.

Im Gegensatz hierzu kommen *Brown et al.* [1996a] zu einem völlig anderen Ergebnis, was aus mehreren Gründen nicht nachvollziehbar ist: Wie in Unterabschnitt 3.1.1.2 gezeigt wurde, sind die Diffusionskoeffizienten in der Gasphase ungefähr proportional zu  $m^{1/2}d^{-2}$ . Hierbei bezeichnet  $m$  die Massen und  $d$  die Durchmesser der Teilchen. Daher wird selbst bei gleicher Anzahldichte die Adsorptionsrate der Aerosole stets niedriger sein als die der Moleküle oder Hydrate. Tatsächlich ergab sich aus den in dieser Arbeit durchgeführten Rechnungen, daß die erforderliche Anzahl der zu adsorbierenden Moleküle oder Hydrate je Rußpartikel bei abgeschalteter homogener Nukleation etwas schneller erreicht wurde.

Obwohl *Brown et al.* [1996a] andere Flugzeugtypen als in der vorliegenden Arbeit betrachtet haben, wurden dort durchaus ähnliche Annahmen im Hinblick auf die Nukleationstheorie bzw. die Akkomodationskoeffizienten von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf den Rußoberflächen getroffen. Insbesondere stimmten die durch *Brown et al.* [1996a] berechneten Anzahldichten der  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$ -Aerosole mit den in dieser Arbeit ermittelten Werten gut überein. Darüberhinaus war in beiden Fällen die Größenordnung der in der Gasphase verbleibenden  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Konzentration vergleichbar, und auch die Nukleationsrate der  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$ -Cluster hatte ihr Maximum gleichermaßen bei 100-200 m. Weiterhin setzte in der Studie von *Brown et al.* [1996a] das Wachstum der aktivierten Rußpartikel ca. 60 m hinter dem Triebwerk ein. Hieraus folgt aber sofort, daß die Rußpartikel zu diesem Zeitpunkt bereits aktiviert sein mußten. Andererseits ist bei  $z = 60$  m die integrale Anzahldichte der  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$ -Aerosole noch um Größenordnungen kleiner als die von  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Molekülen und -Hydraten. Aus diesen Gründen muß die Rußaktivierung jedenfalls zwangsläufig durch die Adsorption von Schwefelsäuremolekülen und -hydraten aus der Gasphase erfolgt sein.

### 3.4 Heterogene Kondensation auf Rußpartikeln

Nachdem die gegenseitige Wechselwirkung von homogener Nukleation und heterogener Kondensation charakterisiert ist, soll nun untersucht werden, wie die Aktivierung der Rußpartikel sowie das anschließende Wachstum von Eis vom Schwefelgehalt des Treibstoffs, der angenommenen Aktivierungsschwelle ( $ML$ ) sowie der Umgebungstemperatur ( $T_u$ ) abhängen.

#### 3.4.1 Vergleich für verschiedene $EI(\text{Ruß})$ und $EI^*(\text{H}_2\text{SO}_4)$

Einen wichtigen Einfluß auf die Kondensstreifenbildung und insbesondere die Größe der Eispartikel übt die Wahl der Ruß- bzw.  $\text{SO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ -Emissionsindizes aus. Im Hinblick auf eine Abschätzung des Gesamteffekts wurden Modellrechnungen für  $EI(\text{Ruß}) = 0,05 \text{ g/kg}$  und  $EI(\text{Ruß}) = 0,5 \text{ g/kg}$  durchgeführt. Der effektive Emissionsindex von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  variierte in diesen Rechnungen im Bereich  $0,006 \text{ g/kg} \leq EI^*(\text{H}_2\text{SO}_4) \leq 0,06 \text{ g/kg}$ . Hierbei wurde aus Gründen der Vereinfachung zunächst angenommen, daß die Rußpartikel schon am Anfang des Jetbereichs aktiviert seien. Die durchgeführten Modellrechnungen haben zunächst ergeben, daß das Wachstum der Partikel durch die heterogene Aufnahme von Schwefelsäure und Wasser empfindlich von der angenommenen Umgebungstemperatur abhängt.

So stellt sich z.B. für  $T_u = 229 \text{ K}$  in der flüssigen  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$ -Beschichtung der Rußpartikel aufgrund von Gl. (32) ein  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Molenbruch von mindestens 12% ein. Nach dem in Abb. 7 gezeigten Phasendiagramm von  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$  [Gable *et al.*, 1950] entspräche dies dem Hemihexa- bzw. Tetrahydrat der Schwefelsäure. Aufgrund der durch Koop *et al.* [1997] ermittelten extrem niedrigen Gefrierdaten dieser Hydrate wird die  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$ -Beschichtung der Rußpartikel daher flüssig bleiben. Das Gefrieren in Abhängigkeit von Temperatur und Luftfeuchtigkeit in der Umgebung wird im folgenden Abschnitt 3.5 ebenfalls vorgestellt. Da im Falle des "Flüssigbleibens" die Durchmesser der Rußpartikel trotz der heterogenen Aufnahme von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und damit auch von Wasser bis zum Ende des Jetbereichs nur noch leicht ( $< 5\%$ ) ansteigen, bleiben ihre Adsorptionsquerschnitte weiterhin klein. Hierdurch ergibt sich auch ein geringerer Verbrauch an  $\text{H}_2\text{SO}_4$  aus der Gasphase, und es steht mehr Schwefelsäure für die homogene Nukleation von  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$ -Aerosolen zur Verfügung. Dies wurde bereits in den Abschnitten 3.2 und 3.3 eingehend diskutiert.

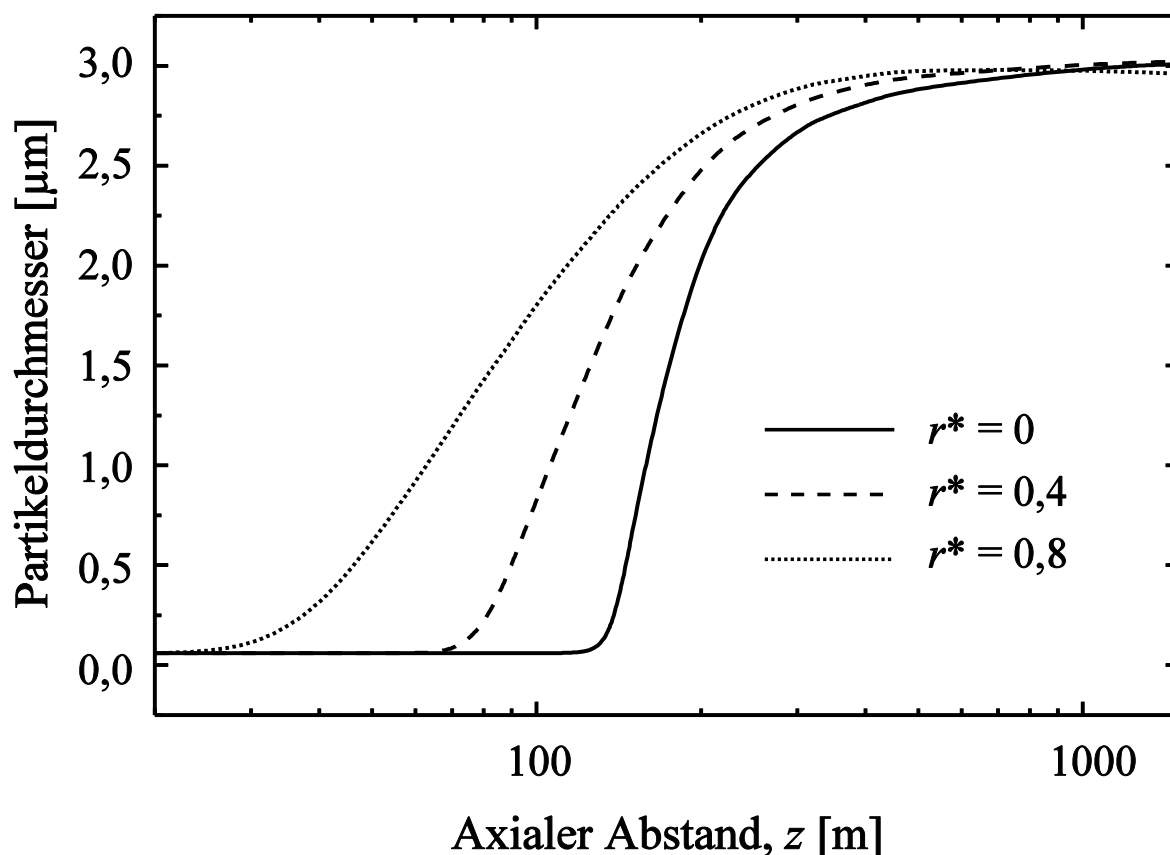
Hingegen zeigten für Umgebungstemperaturen von 219 bzw. 224 K durchgeführte Rechnungen, daß die  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$ -Beschichtung auf den Rußpartikeln bis zum Ende des Jetbereichs gefrieren kann. Abgesehen von der lokalen Temperatur hängt der Zeitpunkt des Gefrierens noch leicht vom effektiven  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Emissionsindex ab. Für  $\text{EI}^*(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,06 \text{ g/kg}$  etwa setzt es bei  $z_0 = 27 \text{ m}$  ( $T_u = 219 \text{ K}$ ) bzw.  $41 \text{ m}$  ( $T_u = 224 \text{ K}$ ) ein. Für kleinere effektive  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Emissionsindizes ist der  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Molenbruch auf den Oberflächen der Rußpartikel etwas niedriger, und das Gefrieren setzt für  $\text{EI}^*(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,006 \text{ g/kg}$  bereits bei 26 bzw. 38 m hinter dem Triebwerk ein. Durchweg gefrieren die Rußpartikel zuerst im äußeren Bereich der Abgasfahne bei  $r^* \approx 0,8$ . In diesem Zusammenhang sei auch auf Tabelle 2 verwiesen.

Wenn man zusätzlich noch eine Unterkühlung der  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$ -Mischungen in Betracht zieht, so wird dies speziell für höhere Umgebungstemperaturen zu einer merklichen Verzögerung des Partikelwachstums führen. Für  $T_u = 219 \text{ K}$  setzt das Gefrieren selbst für die angenommene maximale Unterkühlung um  $\Delta T = 40 \text{ K}$  [Bertram *et al.*, 1996] bereits bei  $z_0 = 39 \text{ m}$  und  $r^* = 0,8$  ein, d.h. die Verzögerung beträgt gerade einmal 13 m. Dies bedeutet, daß sich die Entwicklung der Partikelgrößen in der Abgasfahne noch durchaus realistisch verhält. Bei höheren Umgebungstemperaturen hingegen hängt das Einsetzen des Gefrierens durchaus empfindlich vom Grad der Unterkühlung ab: Während für  $\Delta T = 20 \text{ K}$  die ersten Eiskpartikel bereits bei  $z_0 = 56 \text{ m}$  und  $r^* = 0,8$  entstehen, verschiebt sich dieser Punkt für  $\Delta T = 35 \text{ K}$  nach  $z_0 = 140 \text{ m}$ . Bei der maximal angenommenen Unterkühlung um  $\Delta T = 40 \text{ K}$  würde das Gefrieren sogar erst bei  $z_0 = 620 \text{ m}$  einsetzen. Darüberhinaus verschiebt sich bei einer angenommenen Unterkühlung um mehr als 20 K die radiale Koordinate des Einsetzens zur Mittelachse hin und erreicht für  $\Delta T = 40 \text{ K}$  einen Wert von  $r^* = 0,24$ . Insgesamt läßt sich aus diesen Rechnungen folgern, daß eine angenommene Unterkühlung der  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$ -Beschichtung auf den Rußpartikeln um  $\Delta T = 20 \text{ K}$  durchaus realistisch ist. Unter der Annahme von Unterkühlungen um  $\Delta T > 20 \text{ K}$  durchgeführte Rechnungen decken sich hingegen nicht mehr mit visuellen Beobachtungen der Kondensstreifen [Schumann *et al.*, 1996].

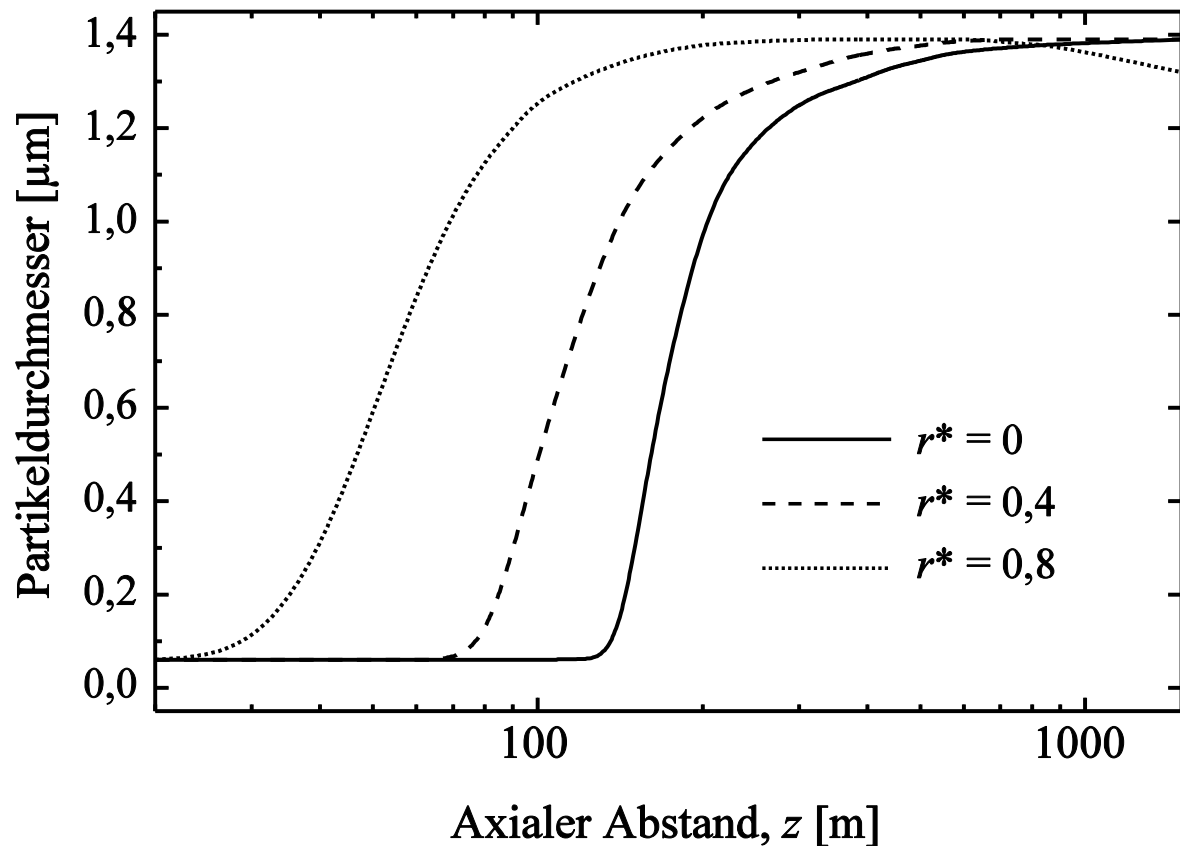
In den Abbildungen 19 und 20 sind die mittleren Durchmesser der auf aktiviertem Ruß gewachsenen Eiskpartikel gegen den axialen Abstand aufgetragen, und zwar jeweils für reduzierte Radien von  $r^* = 0$ ,  $r^* = 0,4$  und  $r^* = 0,8$ . Wie man sieht, setzt das Gefrieren der  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$ -Schicht auf den Rußoberflächen und somit das Wachstum der Eiskpartikel zuerst im

äußeren Bereich der Abgasfahne ein. Dies ist eine Folge der radialen Inhomogenität sowohl der lokalen Temperatur als auch der verfügbaren Menge an Wasser und deckt sich mit den optischen Beobachtungen, die in Flugexperimenten durch *Schumann et al.* [1996] durchgeführt wurden. Für axiale Abstände von mehr als 100-200 m ist die heterogene Aufnahme von Wasser im mittleren Bereich der Abgasfahne am stärksten, da auch hier die Temperatur inzwischen hinreichend stark abgesunken ist und nach wie vor große Mengen an Wasserdampf zur Verfügung stehen.

Am Ende des Jetbereichs bewegen sich die mittleren Partikeldurchmesser zwischen  $1,1\text{ }\mu\text{m}$  ( $T_u = 224\text{ K}$ ,  $\text{EI(Ruß)} = 0,5\text{ g/kg}$ ) und  $3,02\text{ }\mu\text{m}$  ( $T_u = 219\text{ K}$ ,  $\text{EI(Ruß)} = 0,05\text{ g/kg}$ ). Eine ausführliche Zusammenstellung der Startkoordinaten der heterogenen Kondensation und der



**Abb. 19** Mittlere Durchmesser der auf aktiviertem Ruß ( $\text{EI(Ruß)} = 0,05\text{ g/kg}$ ) gewachsenen Eispartikel in Abhängigkeit vom axialen Abstand sowie für verschiedene normierte Radien ( $T_u = 219\text{ K}$ ,  $\text{EI}^*(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,006\text{ g/kg}$  und  $ML = 0$ ).



**Abb. 20** Ähnliche Situation wie in Abb. 19, jedoch für  $EI(\text{Ruß}) = 0,5 \text{ g/kg}$ .

Partikeldurchmesser am Ende des Jetbereichs in Abhängigkeit von  $EI^*(\text{H}_2\text{SO}_4)$  ist in Tabelle 2 zu finden. Die recht großen Unterschiede in den Partikelgrößen hängen einerseits von der Anzahl der zur Verfügung stehenden Kondensationskeime ab, andererseits auch von der lokalen Eisübersättigung, die ihrerseits eine Funktion der Temperatur ist [Jansco et al., 1970].

Wie man weiterhin sieht, ist auch die Adsorption von  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Molekülen und -Hydraten an den Eispartikeln sehr effizient: Sie variiert zwischen  $8 \times 10^3$  für  $EI^*(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,006 \text{ g/kg}$  bzw.  $1,18 \times 10^5$  für  $0,06 \text{ g/kg}$ . Dies führt speziell für den maximal angenommen Grenzfall ( $EI(\text{Ruß}) = 0,5 \text{ g/kg}$  und  $\gamma = 1$ ) zu dem in Abschnitt 3.3.1 (siehe insbesondere Abb. 17 und 18) diskutierten fast vollständigen Verbrauch an  $\text{H}_2\text{SO}_4$  aus der Gasphase.

### 3.4.2 Abhängigkeit der Rußaktivierung von der Mindestbelegung mit $\text{H}_2\text{SO}_4$

Wie bereits in Abschnitt 3.1.2 dargelegt wurde, sind die genauen Prozesse der Aktivierung von Triebwerksruß gegenwärtig nicht restlos verstanden. Man ist sich lediglich sicher, daß eine teilweise Oberflächenbelegung mit weniger als einer Monolage  $\text{H}_2\text{SO}_4$  hinreichend ist [Lammel und Novakov, 1995]. Zumindest für die Aktivierung von Triebwerksruß lassen sich aber gewisse

**Tabelle 2** Zusammenfassung der Partikeldurchmesser am Ende des Jetbereichs ( $d_{\text{end}}$ ) sowie der axialen ( $z_0$ ) und radialen ( $r^*_0$ ) Startpunkte des Gefrierens, jeweils für verschiedene  $\text{EI}^*(\text{H}_2\text{SO}_4)$ ,  $ML$ ,  $\text{EI}(\text{Ruß})$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Akkommodationskoeffizienten ( $\gamma$ ) und Umgebungstemperaturen ( $T_u$ ).

$\text{EI}^*(\text{H}_2\text{SO}_4)$ [g/kg]	$ML$	$\text{EI}(\text{Ruß}) = 0,05 \text{ g/kg}, \gamma = 0,01$		$\text{EI}(\text{Ruß}) = 0,5 \text{ g/kg}, \gamma = 1,0$	
		$z_0$ [m]	$r^*_0$	$z_0$ [m]	$r^*_0$
$T_u = 219 \text{ K}, d_{\text{end}} = 3,02 \text{ }\mu\text{m}$ für $\gamma = 0,01$ bzw. $d_{\text{end}} = 1,40 \text{ }\mu\text{m}$ für $\gamma = 1,0$					
0,003	0	27	0,80	27	0,80
	0,1	130	0,12	140	0,16
	0,2	665	0,0	980	0,0
0,006	0	26	0,80	26	0,80
	0,1	53	0,60	55	0,60
	0,2	125	0,12	140	0,16
	0,3	285	0,0	385	0,0
0,018	0	27	0,76	27	0,76
	0,1	27	0,76	27	0,76
	0,2	37	0,68	38	0,68
	0,3	47	0,64	49	0,64
0,06	$\leq 0,3$	27	0,80	27	0,80
$T_u = 224 \text{ K}, d_{\text{end}} = 2,38 \text{ }\mu\text{m}$ für $\gamma = 0,01$ bzw. $d_{\text{end}} = 1,10 \text{ }\mu\text{m}$ für $\gamma = 1,0$					
0,003	0	40	0,80	40	0,80
	0,1	140	0,40	160	0,32
	0,2	680	0,0	1000	0,0
0,006	0	38	0,80	38	0,80
	0,1	56	0,68	58	0,68
	0,2	140	0,40	160	0,32
	0,3	300	0,0	400	0,0
0,018	0	41	0,80	41	0,80
	0,1	41	0,80	41	0,80
	0,2	41	0,80	42	0,76
	0,3	53	0,72	54	0,72
0,06	$\leq 0,3$	41	0,80	41	0,80



Einschränkungen machen, wenn man Schwellenwerte im Bereich  $0 < ML < 0,3$  annimmt und die Resultate mit dem bekannten Verhalten realer Kondensstreifen vergleicht. Zu diesem Zweck wurden im Rahmen dieser Arbeit zahlreiche Modellrechnungen durchgeführt, in denen sowohl die homogene als auch die heterogene Kondensation aktiv war.

Im Gegensatz zu Abschnitt 3.4.1, wo es hauptsächlich auf den Einfluß der Umgebungstemperatur, der Anzahl der emittierten Rußpartikel sowie der angenommenen Unterkühlung ankam, steht hier nun die Abhängigkeit der Rechenergebnisse von der angenommenen Schwellenbelegung im Vordergrund. Legt man wiederum den oben angenommenen Einheitsdurchmesser der Rußpartikel von 60 nm zugrunde, so würde eine ganze Monolage ( $ML = 1$ ) etwa  $5 \times 10^4$  adsorbierten Molekülen entsprechen. An dieser Stelle sei ausdrücklich darauf hingewiesen, daß für angenommene Schwellenwerte von  $0,3 < ML \leq 1$  die Aktivierung der Rußpartikel selbst für  $EI^*(H_2SO_4) = 0,06$  g/kg niemals erreicht werden kann. Für die weiterhin durchzuführenden Rechnungen stellte dieser Befund bereits eine wichtige obere Schranke dar.

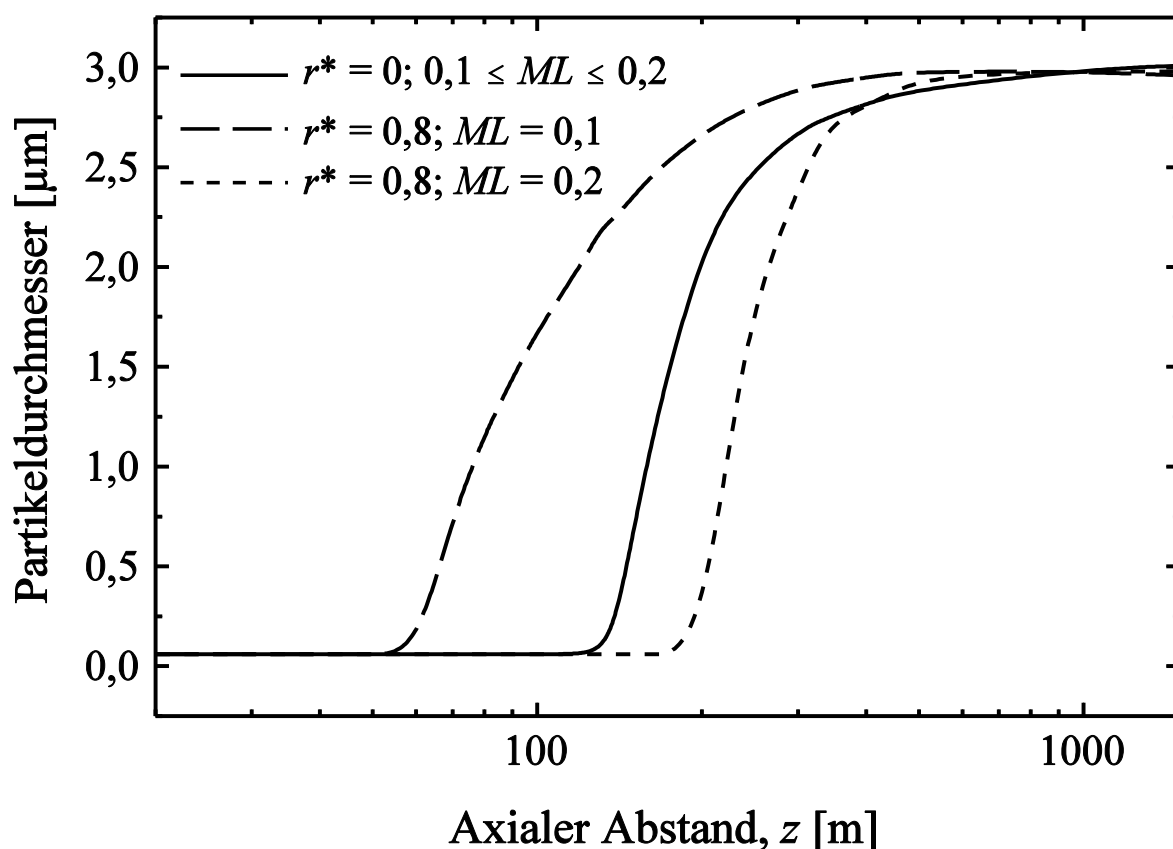
In Tabelle 2 sind die Ergebnisse der Rechnungen, in denen die für die Aktivierung erforderliche Oberflächenbelegungen zwischen 0,1 und 0,3 Monolagen angenommen wurden, kurz zusammengefaßt. Wie man sieht, hat die Wahl von  $ML$  nur für mittlere  $SO_2$ -Emissionsindizes einen entscheidenden Einfluß auf den Beginn der Wasseraufnahme bzw. des Gefrierens. Für extrem kleine  $SO_2$ -Emissionsindizes in der Größenordnung von  $EI^*(H_2SO_4) = 0,0006$  g/kg ist die Konzentration an  $H_2SO_4$ -Molekülen, -Hydraten und -Aerosolen in der Gasphase selbst für niedrige Schwellenwerte wie  $ML = 0,1$  viel zu klein, um innerhalb des Jetbereichs eine hinreichende Oberflächenbelegung der Rußpartikel zu gewährleisten. Daher können letztere in diesem Falle niemals Wasser aufnehmen. Hingegen hat die Wahl von  $ML$  für mittlere effektive  $H_2SO_4$ -Emissionsindizes (0,003-0,006 g/kg) den größten Einfluß auf den Beginn der Wasseraufnahme bzw. des Gefrierens.

In Abbildung 21 kann man das Wachstum der Eispartikel als Funktion des axialen Abstandes nachvollziehen. Für  $ML = 0,1$  und  $EI^*(H_2SO_4) \geq 0,006$  g/kg ist der Verlauf von  $d_{Eis}(z)$  nahezu der gleiche wie für  $ML = 0$ , siehe auch Abbildung 19. Für  $EI^*(H_2SO_4) = 0,003$  g/kg (siehe Tabelle 2) hingegen beginnt die heterogene Kondensation deutlich näher an der Mittel-

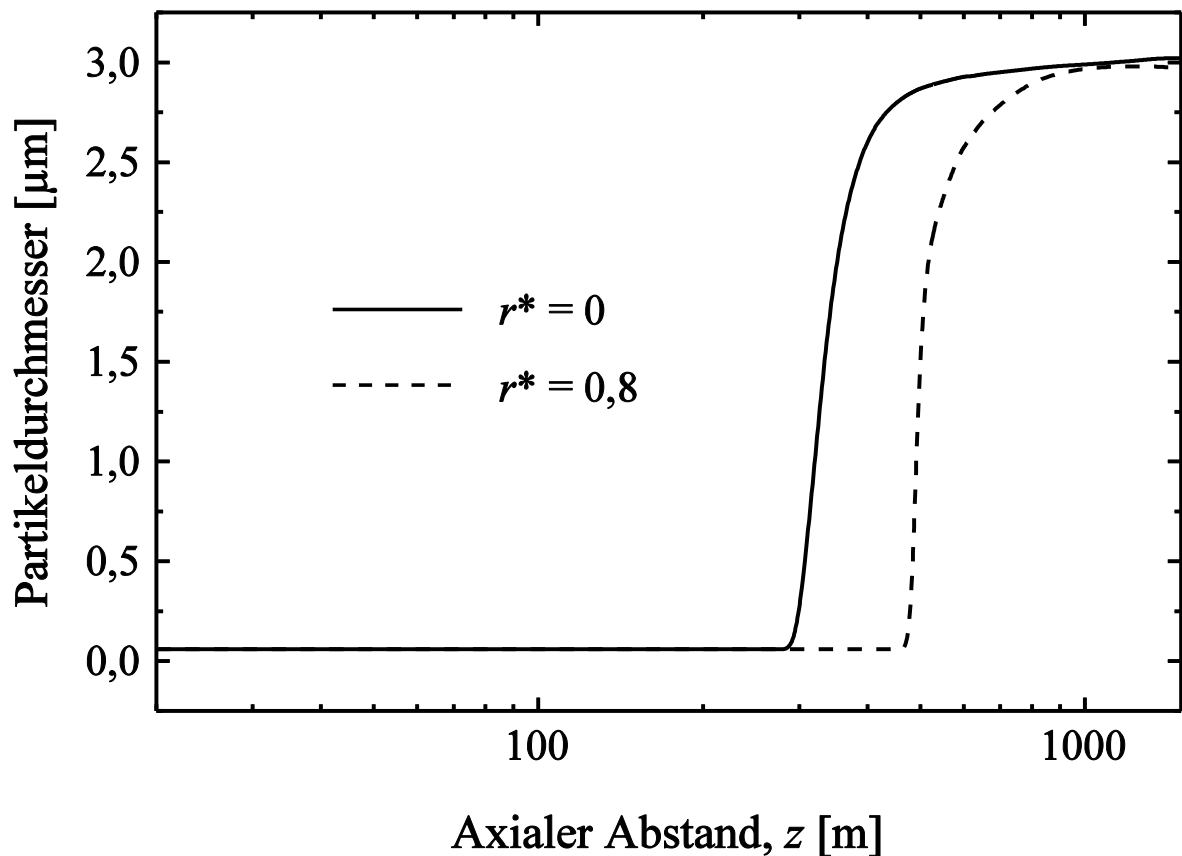
achse der Abgasfahne, nämlich bei  $r^* \leq 0,4$ . Dies liegt daran, daß für  $r^* > 0,4$  die  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Konzentration in der Gasphase zu gering ist.

Die mittleren Partikeldurchmesser für  $ML = 0,2$  und  $\text{EI}^*(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,006 \text{ g/kg}$  sind ebenfalls in Abb. 21 aufgetragen. Wie man sieht, setzt das Wachstum der Eispartikel diesmal zuerst auf der Mittelachse ein, wo die  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Konzentration hinreichend hoch ist. Das Verhalten für  $ML = 0,2$  stimmt allerdings nicht mehr mit den durch *Schumann et al.* [1996] durchgeführten optischen Beobachtungen überein, nach denen Kondensstreifen stets zuerst im äußeren Bereich sichtbar werden.

Während für  $ML \leq 0,2$  und  $\text{EI}^*(\text{H}_2\text{SO}_4) \geq 0,006 \text{ g/kg}$  das Einsetzen des heterogenen Wachstums von Eis gegenüber dem Fall  $0 \leq ML \leq 0,1$  nicht nennenswert verzögert ist, findet es für  $ML = 0,3$  frühestens in Entfernungen von ca. 300-400 m hinter dem Flugzeug statt. Da in solch großen Entfernungen (i) die Temperatur selbst auf der Mittelachse nahezu vollständig



**Abb. 21** Ähnliche Situation wie in Abb. 19, jedoch für  $0,1 \leq ML \leq 0,2$ .



**Abb. 22** Ähnliche Situation wie in Abb. 19, jedoch für  $ML = 0,3$ .

relaxiert und (ii) dort die meiste Schwefelsäure vorhanden ist, wird die Rußaktivierung dort auch zuerst erreicht. Folglich setzt das Eiswachstum für  $ML = 0,3$  zuerst auf der Mittelachse ein. Die zeitliche und räumliche Entwicklung der Eispartikel für  $ML = 0,3$  und  $EI^*(H_2SO_4) = 0,006$  g/kg ist in Abb. 22 aufgetragen. Abgesehen vom (unrealistisch!) späten Einsetzen des Partikelwachstums, ist auch seine Geschwindigkeit für  $100 \text{ m} < z < 300 \text{ m}$  im inneren Bereich der Abgasfahne höher als im äußeren. Dies steht wiederum nicht im Einklang mit den durch *Schumann et al.* [1996] durchgeführten Beobachtungen. Schließlich kann man aus Abb. 22 noch sehen, daß die Partikeldurchmesser stärker von der radialen Koordinate abhängen als für  $ML < 0,3$ .

---

Abschließend sollte noch hervorgehoben werden, daß für hohe  $\text{SO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ -Emissionsindizes ( $\text{EI}^*(\text{H}_2\text{SO}_4) \geq 0,018 \text{ g/kg}$ ) die für die Aktivierung der Rußpartikel erforderliche  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Belegung bereits im frühen Stadium des Jetbereichs erreicht wird, in welchem noch hohe Temperaturen vorherrschen. Folglich hängt das Einsetzen der Wasseraufnahme und des anschließenden Gefrierens nicht von  $ML$  ab, und das Eiswachstum setzt wiederum im äußeren Bereich der Abgasfahne ein.

### 3.4.3 Grenzen der $\text{SO}_x$ -Chemie

Im letzten Abschnitt konnte eine wichtige obere Grenze für die Anzahl der  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Moleküle bzw. -Hydrate aufgezeigt werden, die jedes Rußpartikel für seine Aktivierung mindestens aufnehmen muß. Da *Schumann et al.* [1996] gezeigt haben, daß das Einsetzen des Kondensstreifens nur äußerst schwach vom Schwefelgehalt des Treibstoffs abhängt, muß die von jedem Rußpartikel zu adsorbierende Menge an  $\text{H}_2\text{SO}_4$  so gering sein, daß auch für niedrige Schwefelgehalte eine Rußaktivierung erfolgen kann. Nur unter der Annahme, daß eine teilweise Oberflächenbelegung von etwa 0,1  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Monolagen ( $ML = 0,1$ ) für die Aktivierung ausreicht, stehen die Modellrechnungen im Einklang mit den Beobachtungen. Für extrem schwefelarmen Treibstoff mit  $\text{EI}^*(\text{H}_2\text{SO}_4) \approx 0,0006 \text{ g/kg}$  kann im Jetbereich jedoch nicht einmal die Adsorption von 0,1 Monolagen erreicht werden.

Diese Resultate beruhen wohlgermerkt auf der Voraussetzung, daß das  $\text{S(VI)}/(\text{S(VI)} + \text{S(IV)})$ -Verhältnis in der Gasphase Werte von  $\varepsilon = 0,6\%$  nicht überschreitet. Im Falle von größeren  $\varepsilon$ -Werten kann die für die Rußaktivierung erforderliche Mindestmenge an  $\text{H}_2\text{SO}_4$  durchaus höher angenommen werden.

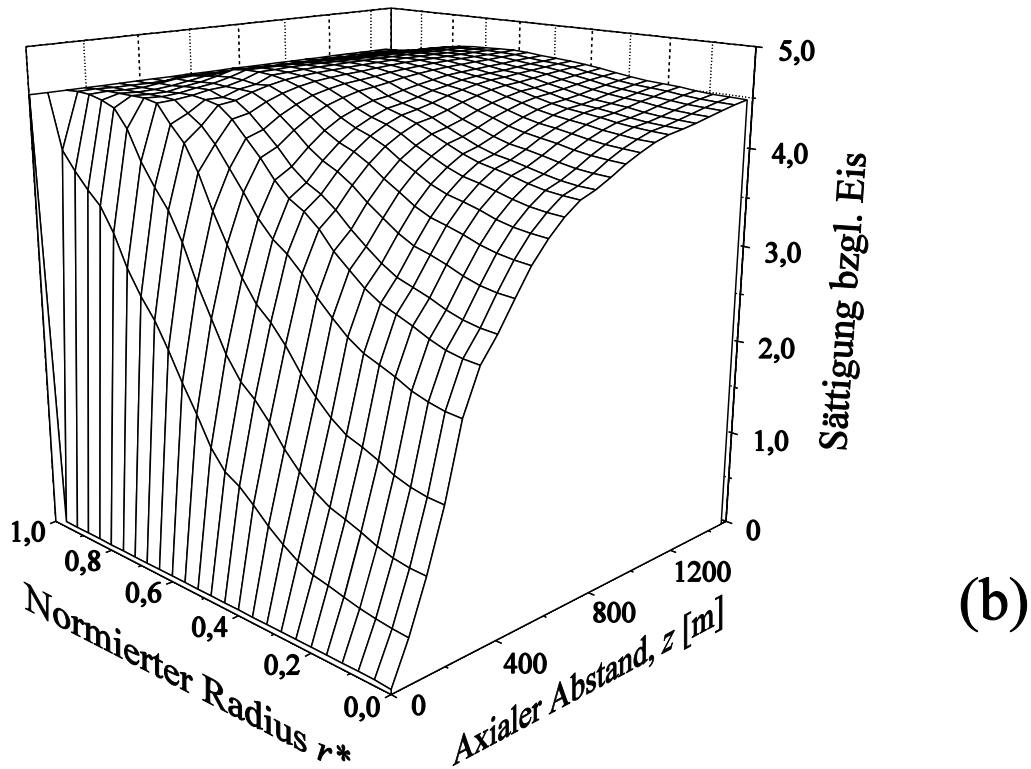
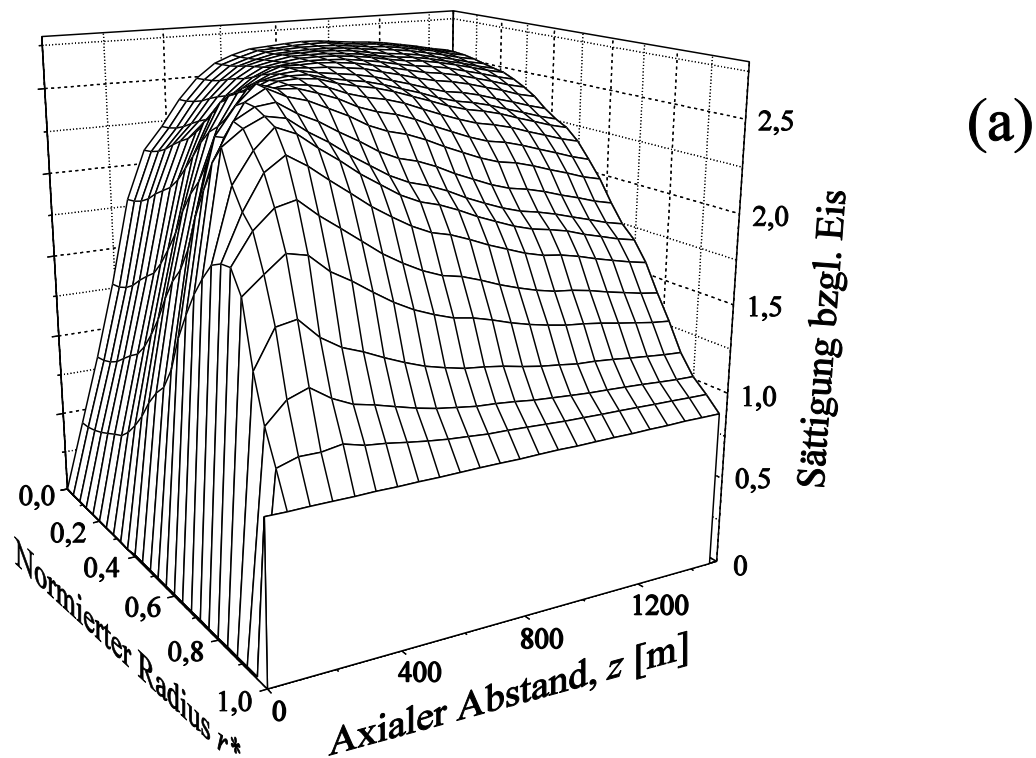
### 3.5 Abhängigkeit der heterogenen Kondensation von externen Parametern

In diesem Abschnitt soll nun der Einfluß der Temperatur und des  $\text{H}_2\text{O}$ -Partialdrucks in der Umgebungsluft auf die Entstehung sichtbarer Kondensstreifen detailliert abgehandelt werden. Beide Parameter wurden über einen weiten und für die Tropopausenregion typischen Bereich variiert, nämlich  $219 \text{ K} \leq T_u \leq 233 \text{ K}$  bzw.  $0,02 \text{ mbar} \leq p_u(\text{H}_2\text{O}) \leq 0,10 \text{ mbar}$ . Ferner wurde  $\text{EI}^*(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,006 \text{ g/kg}$  bzw.  $\text{EI}(\text{Ruß}) = 0,05 \text{ g/kg}$  angenommen. Den Resultaten des letzten Abschnitts zufolge wurden die Rußpartikel als aktiviert angenommen, sobald sie 0,1 Monolagen  $\text{H}_2\text{SO}_4$  aus der Gasphase aufgenommen haben.

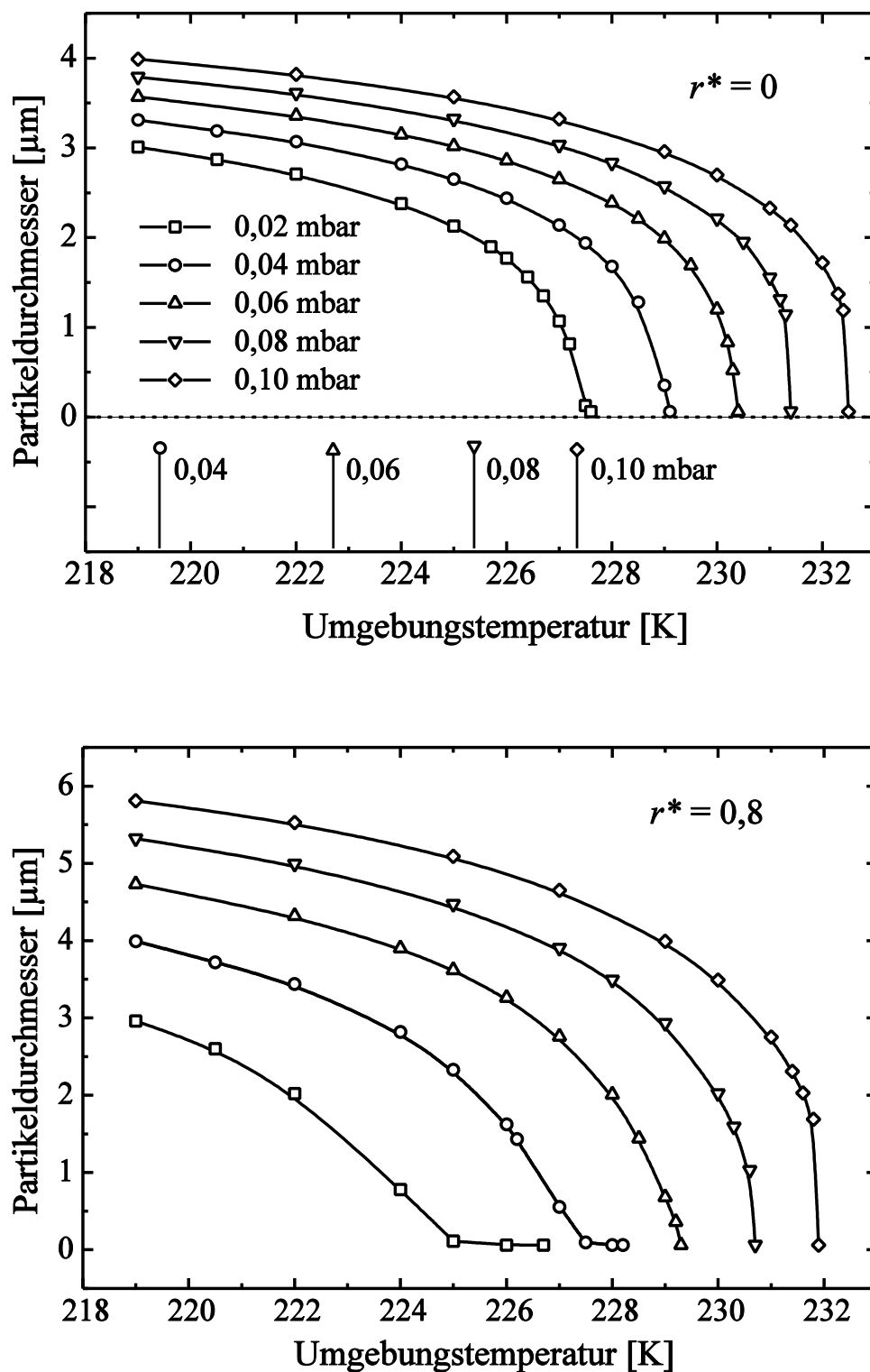
Die relative Luftfeuchtigkeit bzw. die Übersättigung von Wasserdampf gegen Eis hängen speziell im frühen Jetbereich in einer komplizierten Weise von der durch die Triebwerke emittierten Wassermenge, den Temperaturgradienten, der Vermischung mit der Umgebungsluft sowie der Umgebungstemperatur ab. In Abb. 23 ist dargestellt, wie stark die Eisübersättigung im Jetbereich bei ansonsten gleichen physikalischen Parametern vom angenommenen  $\text{H}_2\text{O}$ -Partialdruck in der Umgebung abhängt. Wie man sieht, steigt sie aufgrund der raschen Temperaturrelaxation innerhalb der ersten 100-200 Meter hinter dem Triebwerk schnell an (siehe auch Abb. 3). Für niedrige  $\text{H}_2\text{O}$ -Partialdrücke in der Umgebung ist dieser Effekt auf der Mittelachse der Abgasfahne ( $r^* = 0$ ) am stärksten ausgeprägt. Für feuchtere Umgebungsluft hingegen verschiebt sich aufgrund der raschen Einmischung derselben in die Abgasfahne das Maximum der Eisübersättigung zum äußeren Bereich hin.

#### 3.5.1 Einfluß der Umgebungstemperatur

Wie im folgenden nun gezeigt wird, hängt das Wachstum von Eis auf aktivierten Rußpartikeln stark von den angenommenen Werten für Temperatur und  $\text{H}_2\text{O}$ -Partialdruck in der Umgebungsluft ab. Die Situation am Ende des Jetbereichs ist in Abb. 24 gezeigt, und zwar für die Mittelachse ( $r^* = 0$ ) bzw. den äußeren Bereich ( $r^* = 0,8$ ). Wie man sieht, steigen für jede beliebige Umgebungstemperatur die Partikeldurchmesser mit der Luftfeuchtigkeit der Umgebung an. Die Ursache hierfür liegt in der dann höheren lokalen Eisübersättigung innerhalb der Abgasfahne. Für  $T_u = 219 \text{ K}$  und  $p_u(\text{H}_2\text{O}) = 0,10 \text{ mbar}$  ist diese z.B. doppelt so hoch wie für  $p_u(\text{H}_2\text{O}) = 0,02 \text{ mbar}$ . Siehe hierzu auch Abbildung 23.



**Abb. 23** Übersättigung von Wasserdampf bezüglich Eis als Funktion der axialen und radialen Koordinate im Jetbereich. Dargestellt ist die Situation für eine Umgebungstemperatur von 219 K und einen  $\text{H}_2\text{O}$ -Partialdruck von 0,02 mbar (a) bzw. 0,10 mbar (b). Man beachte die verschiedenen Richtungen der radialen Koordinate.



**Abb. 24** Partikeldurchmesser am Ende des Jetbereichs ( $z = 1500$  m) für  $r^* = 0$  (oben) bzw.  $r^* = 0,8$  (unten) als Funktion von  $T_u$  und  $p_u(\text{H}_2\text{O})$  in der Umgebung. Die thermodynamischen Grenztemperaturen nach *Appleman* [1953] sind auf der Abszisse im oberen Teil eingezeichnet. Für  $p_u(\text{H}_2\text{O}) = 0,02$  mbar (nicht eingetragen) beträgt die entsprechende Temperatur 213,6 K.

Aus Abb. 24 geht weiterhin hervor, daß für einen willkürlich gewählten  $\text{H}_2\text{O}$ -Partialdruck in der Umgebung die Partikeldurchmesser am Ende des Jetbereichs mit steigender Umgebungstemperatur kleiner werden. Während dieser Trend für  $T_u \leq 226 \text{ K}$  noch relativ schwach ausgeprägt ist, wird er bei höheren Temperaturen spürbar stärker. Bei einer bestimmten, von  $p_u(\text{H}_2\text{O})$  abhängigen Grenztemperatur fallen schließlich die Partikeldurchmesser auf Werte von ca. 60 nm ab. Der Grund für diesen plötzlichen Abfall liegt in der bereits in Abschnitt 3.4 erwähnten Tatsache, daß die flüssige  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$ -Schicht auf den Oberflächen der Rußpartikel bei zu hohen Temperaturen nicht mehr gefrieren kann. Die Grenztemperatur verschiebt sich, wie nun gezeigt wird, mit steigenden  $\text{H}_2\text{O}$ -Partialdrücken in der Umgebung in Richtung höherer Werte.

Bereits in Abschnitt 3.4 wurde deutlich, daß das Gefrieren der Oberflächenbeschichtung der Rußpartikel und das anschließende Wachstum von Eis je nach radialer Koordinate zu verschiedenen Zeitpunkten eintritt. Es setzt normalerweise im äußeren Bereich der Abgasfahne ( $0,60 \leq r^*_0 \leq 0,84$ ) ein, und zwar in Entfernungen zwischen  $z_0 = 50 \text{ m}$  und  $z_0 = 98 \text{ m}$  hinter dem Triebwerk. In Tabelle 3 sind die Startkoordinaten  $z_0$  und  $r^*_0$  des Eiswachstums für den gesamten untersuchten Parameterbereich zusammengefaßt, ferner die  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Molenbrüche und lokalen Temperaturen zum Zeitpunkt des Einsetzens. Obwohl die Startkoordinaten im Bereich  $219 \text{ K} \leq T_u \leq 227 \text{ K}$  noch relativ schwach von den physikalischen Parametern der Umgebungsluft abhängen, so sind dennoch einige systematische Änderungen zu erkennen. Die wichtigste davon ist sicherlich, daß sich das Einsetzen des Gefrierens für kleinere Umgebungstemperaturen näher zum Triebwerk und zur Mittelachse hin verschiebt. Letzteres ist eine unmittelbare Folge der in diesen Fällen schnelleren Temperaturrelaxation in der Abgasfahne. Bei noch höheren Umgebungstemperaturen ( $T_u > 227 \text{ K}$ ) hingegen hängen das Gefrieren der  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$ -Schicht auf den Rußpartikeln und insbesondere die Koordinaten seines Einsetzens stark vom  $\text{H}_2\text{O}$ -Partialdruck in der Umgebungsluft ab. Nur für extrem hohe  $\text{H}_2\text{O}$ -Partialdrücke ( $p_u(\text{H}_2\text{O}) \geq 0,06 \text{ mbar}$ ) können die Rußpartikel bei Umgebungstemperaturen um 230 K überhaupt noch gefrieren.

Im Gegensatz zur in Abschnitt 3.3 diskutierten Konkurrenz beider Kondensationspfade bezüglich des Verbrauchs an gasförmiger  $\text{H}_2\text{SO}_4$  hat das Wachstum der durch homogene Nukleation entstehenden  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$ -Aerosole im frühen Jetbereich ( $z < 100 \text{ m}$ ) keinen nen-

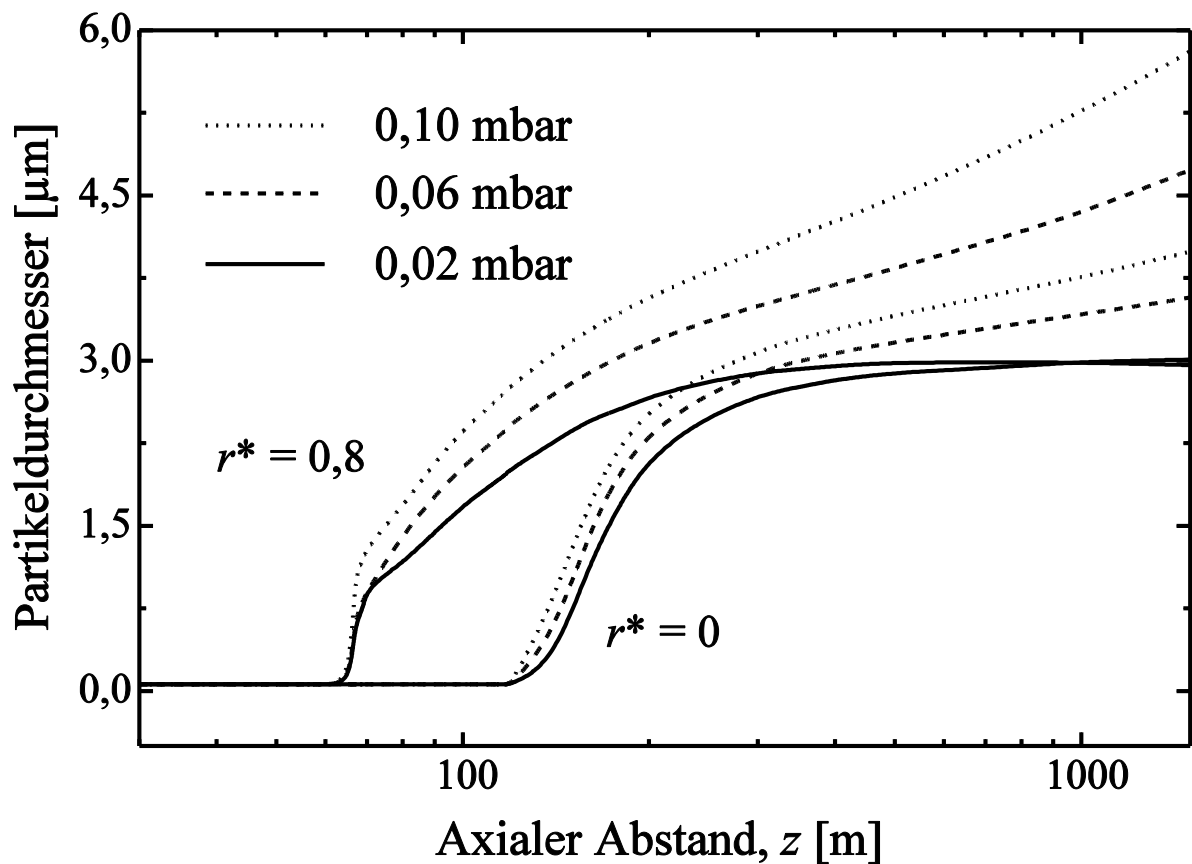


**Tabelle 3** Zusammenstellung der axialen ( $z_0$ ) und radialen ( $r^*_0$ ) Koordinaten in der Abgasfahne, bei denen die  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$ -Schicht auf den Rußpartikeln zuerst gefriert. Dargestellt ist die Situation für verschiedene Umgebungstemperaturen ( $T_u$ ) und  $\text{H}_2\text{O}$ -Partialdrücke. Die lokalen Temperaturen ( $T_l$ ) und  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Molenbrüche ( $x(\text{H}_2\text{SO}_4)$ ) zum Zeitpunkt des Einsetzens sind ebenfalls aufgeführt.

$T_u[\text{K}]$	$p_u(\text{H}_2\text{O}) = 0,02 \text{ mbar}$				$p_u(\text{H}_2\text{O}) = 0,06 \text{ mbar}$				$p_u(\text{H}_2\text{O}) = 0,10 \text{ mbar}$			
	$z_0[\text{m}]$	$r^*_0$	$T_l[\text{K}]$	$x(\text{H}_2\text{SO}_4)$	$z_0[\text{m}]$	$r^*_0$	$T_l[\text{K}]$	$x(\text{H}_2\text{SO}_4)$	$z_0[\text{m}]$	$r^*_0$	$T_l[\text{K}]$	$x(\text{H}_2\text{SO}_4)$
219	54	0,60	246	0,074	53	0,60	246	0,066	50	0,60	247	0,064
222	57	0,64	244	0,069	53	0,64	244	0,067	52	0,64	245	0,067
225	60	0,72	239	0,074	55	0,68	243	0,069	55	0,68	243	0,069
227	62	0,76	237	0,078	59	0,72	240	0,071	58	0,72	241	0,071
227,5	72	0,80	234	0,079	-	-	-	-	-	-	-	-
229	kein Gefrieren				62	0,76	239	0,074	60	0,72	242	0,068
230	"				71	0,80	237	0,076	75	0,84	237	0,077
230,2	"				98	0,76	238	0,076	-	-	-	-
231	"				kein Gefrieren				65	0,76	240	0,073
232	"				"				69	0,80	239	0,075
232,5	"				"				81	0,84	237	0,075
233	"				"				kein Gefrieren			

nenswerten Einfluß auf Zeitpunkt und Grenztemperatur des Gefrierens der aktivierten Rußpartikel. Aufgrund ihrer noch geringen Durchmesser sowie der nach wie vor relativ hohen Temperaturen liegen die Wasseranteile dieser Aerosole nämlich durchweg unterhalb von 91%, und ein Gefrieren kann somit ausgeschlossen werden. Weiterhin kann die Gesamtmenge des durch flüssige  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4/(\text{HNO}_3)$ -Aerosole aufgenommenen Wassers vernachlässigt werden, da selbst bei einer großzügigen Abschätzung maximal 50% der gasförmigen Schwefelsäure in die flüssige Phase übergehen. Aus Abb. 6 in Abschnitt 2.4 kann weiterhin entnommen werden, daß zumindest im frühen Jetbereich die Relation  $p(\text{H}_2\text{O})/p(\text{H}_2\text{SO}_4) > 10^6$  erfüllt ist. Hieraus folgt aber sofort, daß selbst für  $x(\text{H}_2\text{O}) \leq 0,91$  weniger als 0,01% der gesamten Wassermenge für die homogene Nukleation benötigt werden.

Abschließend sei ausdrücklich darauf hingewiesen, daß die Schwellentemperaturen für das Wachstum größerer Partikel deutlich von den in der Publikation von *Appleman* [1953] vorhergesagten Werten abweichen. Der Hauptgrund hierfür liegt in der dort getroffenen Annahme, daß es sich bei den Partikeln um unterkühltes Wasser an Stelle von Eis handele. Wie man aus Abb. 24 ersehen kann, sind die durch *Appleman* [1953] angegebenen Schwellentemperaturen deutlich niedriger als in der vorliegenden Arbeit. Während diese Abweichung für feuchte Flugumgebungen ( $p_u(\text{H}_2\text{O}) = 0,10 \text{ mbar}$ ) noch etwa  $\Delta T = 5 \text{ K}$  beträgt, so nimmt sie mit fallender Luftfeuchtigkeit in der Umgebung deutlich zu und erreicht bei  $p_u(\text{H}_2\text{O}) = 0,02 \text{ mbar}$  einen Wert von ca.  $\Delta T = 14 \text{ K}$ .



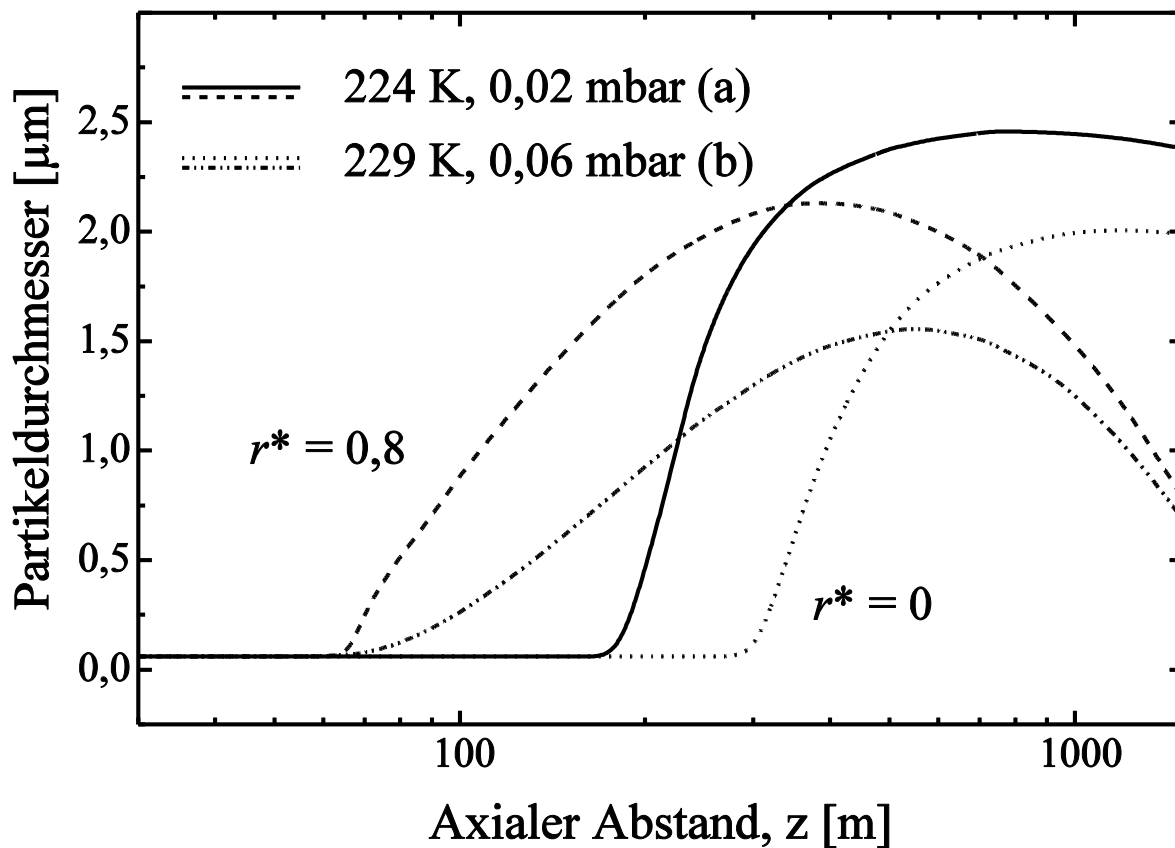
**Abb. 25** Entwicklung der Partikeldurchmesser auf der Mittelachse ( $r^* = 0$ ) und im äußeren Bereich der Abgasfahne ( $r^* = 0,8$ ) für  $\text{H}_2\text{O}$ -Partialdrücke zwischen 0,02 mbar und 0,10 mbar. Die Umgebungstemperatur ist jeweils  $T_u = 219 \text{ K}$ .

### 3.5.2 Einfluß des H<sub>2</sub>O-Gehalts in der Umgebung

Im Hinblick auf die Formulierung von Grenzbedingungen für die Bildung von Eispartikeln ist es weiterhin von Interesse, die Entwicklung der Partikeldurchmesser für eine festgehaltene Temperatur, aber bei verschiedenen H<sub>2</sub>O-Partialdrücken in der Umgebung zu vergleichen. In den Abbildungen 25 und 26 sind die Durchmesser der Eispartikel als Funktion des axialen Abstandes aufgetragen, und zwar jeweils für  $r^* = 0$  und  $r^* = 0,8$ . Die dargestellte Situation entspricht dem Bereich starker Übersättigung bezüglich Eis bzw. dem im letzten Abschnitt diskutierten Grenzbereich.

**Bereich starker Übersättigung bezüglich Eis.** Abbildung 25 veranschaulicht zunächst die Situation für  $0,02 \text{ mbar} \leq p_u(\text{H}_2\text{O}) \leq 0,10 \text{ mbar}$  und eine Umgebungstemperatur von  $T_u = 219 \text{ K}$ . Diese Konstellationen liegen weit innerhalb des Parameterbereichs, für den die Entstehung sichtbarer Kondensstreifen überhaupt möglich ist. Wie bereits in Abschnitt 3.4 dargelegt wurde, setzt das Wachstum der Eispartikel auf der Mittelachse der Abgasfahne ( $r^* = 0$ ) mit  $z_0 > 100 \text{ m}$  deutlich später ein als im äußeren Bereich ( $r^* = 0,8$ ). Dennoch haben sich die Partikelgrößen bei  $z \approx 200 \text{ m}$  weitgehend einander angeglichen. Für  $z > 500 \text{ m}$  jedoch macht sich im äußeren Bereich der Abgasfahne ein Rückgang des lokalen H<sub>2</sub>O-Partialdrucks bemerkbar, falls die Luftfeuchtigkeit in der Umgebung klein ist ( $p_u(\text{H}_2\text{O}) < 0,06 \text{ mbar}$ ). Dieser Rückgang ist auf die fortwährende Einmischung relativ trockener Außenluft zurückzuführen. Infolgedessen wird die Sättigungsgrenze von Eis allmählich unterschritten, und die Partikeldurchmesser gehen für  $r^* \geq 0,8$  deutlich zurück.

In feuchteren Umgebungen ( $0,06 \text{ mbar} \leq p_u(\text{H}_2\text{O}) \leq 0,10 \text{ mbar}$ ) hingegen wachsen die Eispartikel deutlich schneller als für  $p_u(\text{H}_2\text{O}) = 0,02 \text{ mbar}$ . Darüberhinaus hält ihr Wachstum den ganzen Jetbereich hindurch an, insbesondere im äußeren Bereich der Abgasfahne. Dieser auffällige Unterschied zum soeben besprochenen Fall hat seinen Hauptgrund in der Einmischung zusätzlichen Wasserdampfes aus der Umgebungsluft und der daraus resultierenden, sukzessiven Erhöhung der Eisübersättigung auch im Bereich der Mittelachse. Für  $p_u(\text{H}_2\text{O}) = 0,10 \text{ mbar}$  erreichen die Partikel am Ende des Jetbereichs ( $z = 1500 \text{ m}$ ) Durchmesser von  $4 \mu\text{m}$  für  $r^* = 0$  bzw.  $5,7 \mu\text{m}$  für  $r^* = 0,8$ . Deutlich kleiner hingegen sind die erreichbaren Durchmesser bei  $p_u(\text{H}_2\text{O}) = 0,06 \text{ mbar}$ .



**Abb. 26** Entwicklung der Partikeldurchmesser auf der Mittelachse ( $r^* = 0$ ) und im äußeren Bereich der Abgasfahne ( $r^* = 0,8$ ) für Umgebungstemperaturen und  $\text{H}_2\text{O}$ -Partialdrücke im Grenzbereich.

**Grenzbereich der Eissättigung.** Ein völlig anderes Verhalten als soeben beschrieben zeigt sich allerdings für den in Abschnitt 3.5.1 skizzierten Grenzbereich. In Abb. 26 ist das Wachstum der Eispartikel für entsprechende  $(T_u, p_u(\text{H}_2\text{O}))$ -Konstellationen aufgetragen. Die zur Veranschaulichung gewählten physikalischen Umgebungsbedingungen sind  $T_u = 224 \text{ K}$  und  $p_u(\text{H}_2\text{O}) = 0,02 \text{ mbar}$  (Fall a) bzw.  $T_u = 229 \text{ K}$  und  $p_u(\text{H}_2\text{O}) = 0,06 \text{ mbar}$  (Fall b). Vergleicht man die Kurven in dieser Abbildung miteinander, so stellt man fest, daß sich die zeitliche Entwicklung der Partikeldurchmesser in beiden Fällen durchaus ähnlich verhält. Aufgrund der langsameren Abkühlung der Abgasfahne im Fall (b) setzt hier das Wachstum auf der Mittelachse ( $r^* = 0$ ) allerdings deutlich später ein als im Fall (a). Ansonsten aber entwickeln sich die Eispartikel im inneren Bereich der Abgasfahne ( $r^* \leq 0,4$ ) in einer ähnlichen Weise wie in

höher übersättigten Fällen bei gleicher Temperatur, die eher der in Abb. 25 gezeigten Situation entsprechen. Bedingt durch die verhältnismäßig geringe Übersättigung bezüglich Eis im Bereich der Schwellentemperaturen liegen die erreichbaren Durchmesser der Partikel allerdings deutlich niedriger als zuvor. Zudem ist ihr zum Ende des Jetbereichs hin einsetzendes Schrumpfen wesentlich stärker ausgeprägt als etwa für  $T_u = 219$  K und  $p_u(\text{H}_2\text{O}) = 0,02$  mbar.

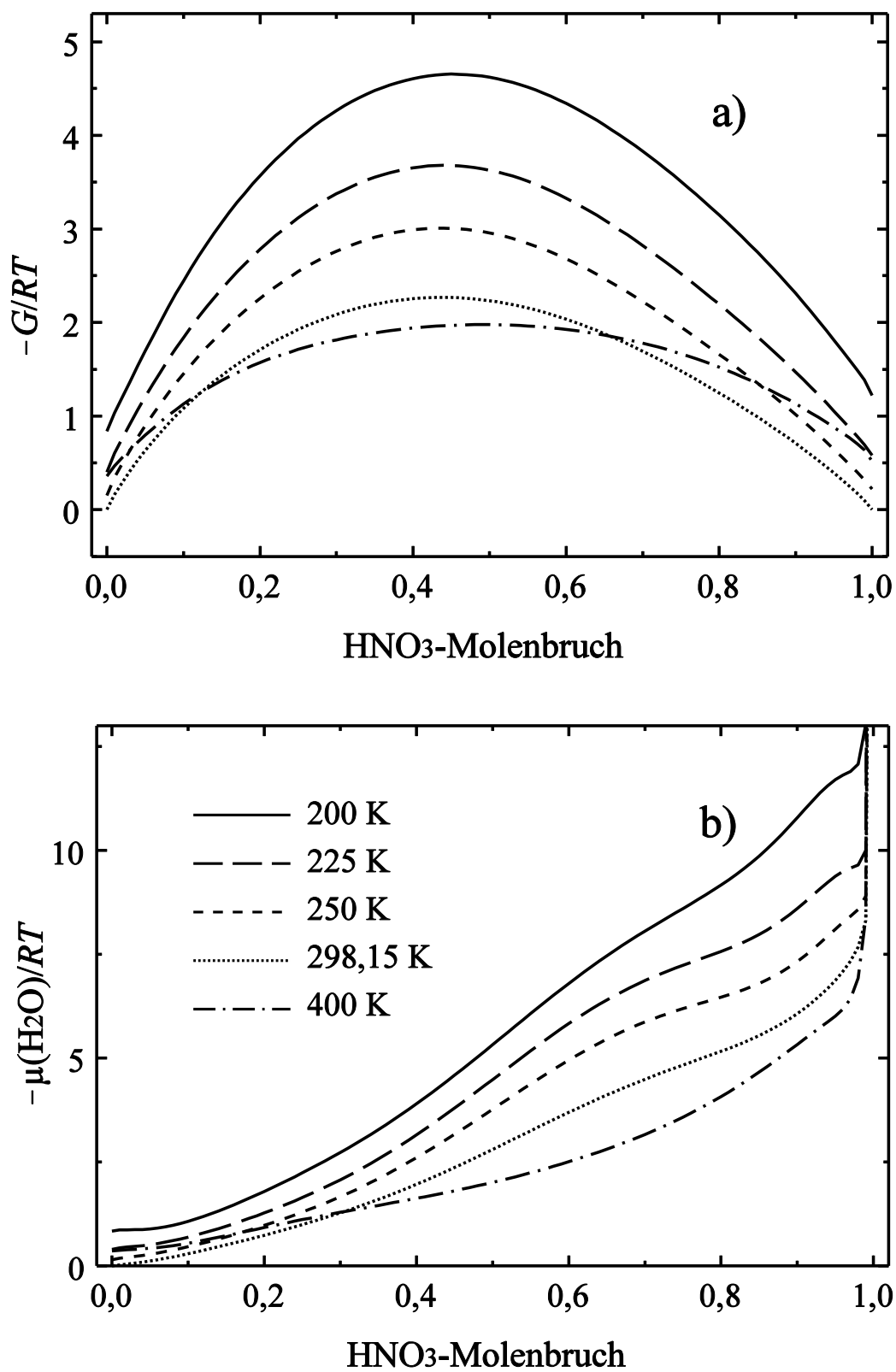
Im äußeren Bereich der Abgasfahne ( $r^* = 0,8$ ) hingegen entwickeln sich die Partikeldurchmesser völlig anders. Aufgrund der rasch kleiner werdenden Eisübersättigung durch Einmischung von relativ trockener Außenluft (Fall a) bzw. der nach wie vor verhältnismäßig hohen lokalen Temperaturen (Fall b) ist bereits das anfängliche Partikelwachstum gegenüber dem oben diskutierten und von der Schwellenbedingung recht weit entfernten Fall  $T_u = 219$  K (vgl. Abb. 25) deutlich verzögert. Darüberhinaus erreichen die Durchmesser der Eispartikel aufgrund der langsameren Temperaturrelaxation im äußeren Bereich der Abgasfahne und die gleichzeitige Abnahme der Eisübersättigung mit  $2,2\text{ }\mu\text{m}$  (Fall a) bzw.  $1,5\text{ }\mu\text{m}$  (Fall b) bereits in axialen Entfernungen von 400 bzw. 600 m ihr Maximum. Für noch größere Entfernungen vom Triebwerk gehen sie schließlich auf ca.  $0,7\text{--}0,8\text{ }\mu\text{m}$  zurück. Für höhere und noch näher am  $p_u(\text{H}_2\text{O})$ -abhängigen Schwellenwert liegende Umgebungstemperaturen schließlich wird dieser Effekt noch deutlicher ausgeprägt sein. Obwohl sich im inneren Bereich der Abgasfahne nach wie vor Eispartikel bilden können, streben ihre Durchmesser am Rand derselben asymptotisch denen von Rußpartikeln mit weiterhin flüssiger  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$ -Beschichtung zu, d.h. ca.  $60\text{ nm}$ . In diesem Zusammenhang sei nochmals auf die Verläufe der Isobaren für  $p_u(\text{H}_2\text{O}) \leq 0,04$  mbar in Abb. 24 verwiesen.

### 3.6 Dampfdrücke des ternären Systems $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$

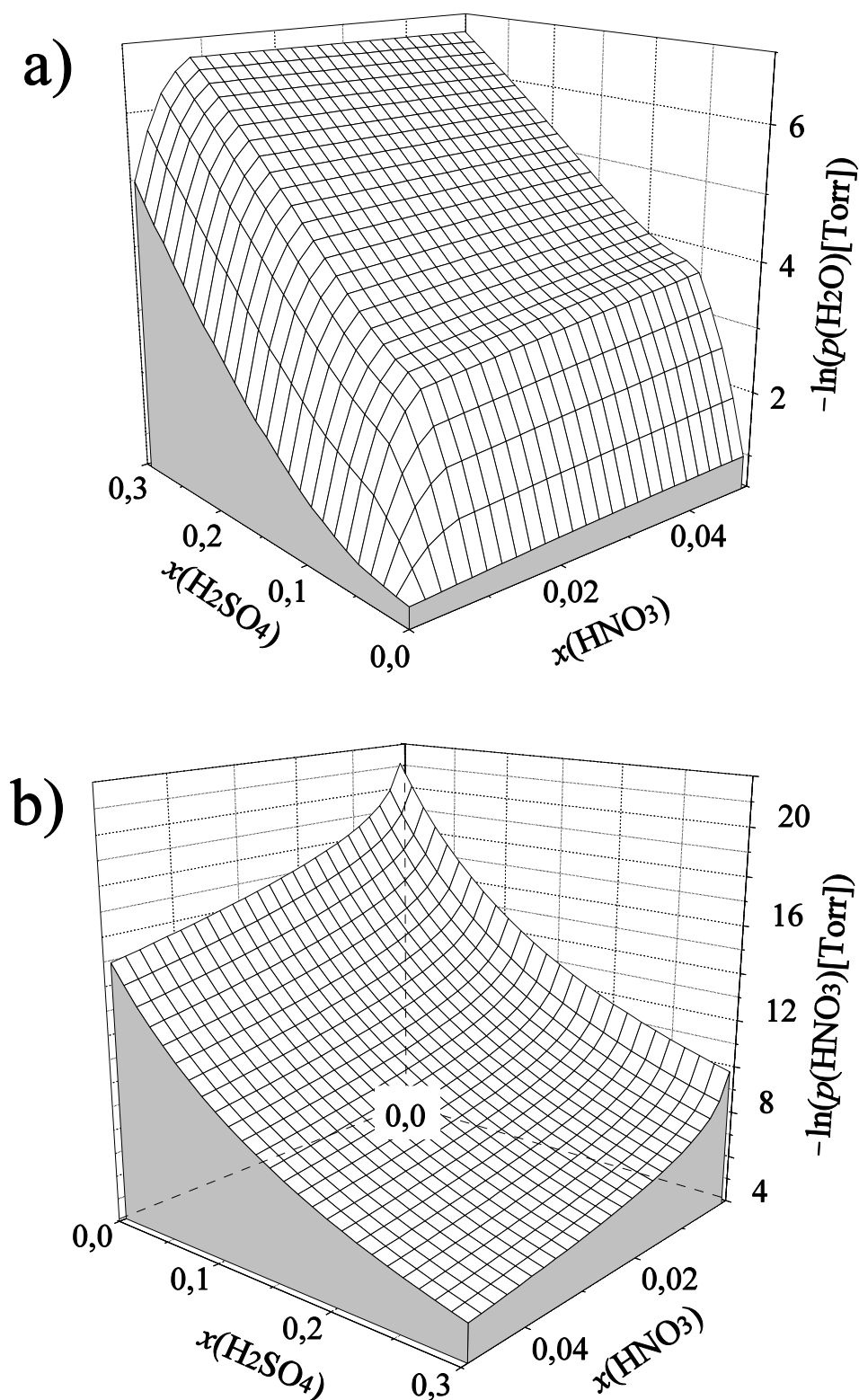
Um den Einfluß der Absorption von  $\text{HNO}_3$  auf die Dynamik der  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$ -Aerosole zu untersuchen, wurden im Rahmen dieser Arbeit auch Dampfdrücke des ternären Systems  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$  parametrisiert. Die Abhängigkeit zwischen Dampfdruck und chemischem Potential einer Komponente in einem Mehrphasensystem wurde bereits in Abschnitt 2.6.3 (Gl. (25)) aufgezeigt. Hieraus wurde ersichtlich, daß für die Berechnung der Dampfdrücke über einer beliebigen Mischung die Kenntnis der in Anhang 2.1 aufgeführten Dampfdrücke der Reinkomponenten sowie der chemischen Potentiale  $\mu_i(x_1, \dots, x_n)$  im flüssigen Zustand (Anhang 2.2 und 2.3) ausreicht. Die chemischen Potentiale lassen sich ihrerseits genau dann berechnen, wenn die Gibbsenergie des betrachteten Systems in Abhängigkeit von der Temperatur und den jeweiligen Molenbrüchen bekannt ist.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die relativen Gibbsenergien ( $G^{\text{rel}}(T, x) = G(T, x) - \sum_i \mu_i(298,15 \text{ K}, x_i = 1)$ ) des ternären Systems  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$  im flüssigen Zustand aus Literaturdaten korreliert, und zwar für Temperaturen im Bereich  $200 \text{ K} \leq T \leq 400 \text{ K}$ . Die Wahl dieses großen Temperaturbereichs erfolgte im Hinblick auf die Berücksichtigung von Siedegleichgewichten, was die Zuverlässigkeit der korrelierten Daten erhöht. Aufgrund der hohen Dampfdrücke der reinen  $\text{HNO}_3$  sowie ihrer relativ niedrigen Gasphasenkonzentrationen in Flugzeugabgasfahnen war zu erwarten, daß die dort entstehenden  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ -Aerosole die Relation  $0 < x(\text{HNO}_3) < 10^{-3}$  erfüllen würden. Im Hinblick auf eine hohe numerische Effizienz in den Modellrechnungen führte dies zu der Entscheidung, nur Entwicklungskoeffizienten bis zur 2. Ordnung zu berücksichtigen und die 3. Ordnung hingegen zu vernachlässigen. Da weiterhin Verwechselungen ausgeschlossen sind, werden die relativen chemischen Potentiale ( $\mu^{\text{rel}}$ ) und Gibbsenergien ( $G^{\text{rel}}$ ) im folgenden Text einfach mit  $\mu$  bzw.  $G$  abgekürzt.

**Verfügbare Korrelationen.** Für das binäre Randsystem  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$  stehen bereits Datenkorrelationen zur Verfügung [Zeleznič, 1991; Clegg und Brimblecombe, 1995]. In neuerer Zeit wurden weiterhin das Teilsystem  $\text{H}_2\text{O}/\text{HNO}_3$  [Clegg und Brimblecombe, 1990] bzw. das ternäre Gesamtsystem  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$  [Luo et al., 1995] publiziert, in beiden Fällen jedoch nur für den wäßrigen Bereich des Molenbruchraums. Diese Beschränkung ist darauf zurückzuführen, daß die drei letztgenannten Korrelationen auf der Debye-Hückel-Näherung beruhen.



**Abb. 27** Relative Gibbsenergien (a) bzw. relative chemische Potentiale von  $\text{H}_2\text{O}$  (b) über binären  $\text{H}_2\text{O}/\text{HNO}_3$ -Gemischen.



**Abb. 28** Logarithmische Darstellung der Dampfdrücke ( $-\ln(p^0)$ ) von  $\text{H}_2\text{O}$  (a) und  $\text{HNO}_3$  (b) für verdünnte ternäre  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ -Mischungen für  $T = 225 \text{ K}$ . Man beachte, daß die Koordinaten in a) und b) um  $180^\circ$  verschoben sind.



Daher bleiben verfügbare Informationen am wasserfreien Ende systematisch unberücksichtigt, und es besteht die Gefahr einer einseitigen Anpassung an potentiell fehlerhafte  $\text{H}_2\text{O}$ -seitige Daten.

**Die Gibbsenergie des ternären Systems  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ .** Da die Parametrisierung des binären Randsystems  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$  aus der Publikation von *Zeleznik* [1991] übernommen werden konnte, brauchten im Rahmen dieser Arbeit nur die binären Randsysteme  $\text{H}_2\text{O}/\text{HNO}_3$  und  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$  korreliert zu werden. Da auf die Vorgehensweise und die verwendeten Daten in Anhang 2.3 näher eingegangen wird, werden an dieser Stelle nur die Ergebnisse der Korrelation vorgestellt. Abb. 27a und b zeigt die relativen Gibbsenergien binärer  $\text{H}_2\text{O}/\text{HNO}_3$ -Gemische bzw. die chemischen Potentiale ( $-\mu/RT$ ) von Wasser. Deutlich sieht man, daß mit fallender Temperatur die Abhängigkeit der chemischen Potentiale und somit der Dampfdrücke von der Zusammensetzung zunimmt.

Die chemischen Potentiale ternärer Gemische stimmen in Nähe der  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$ -Flanke und für  $T \leq 240$  K mit den aus den  $\text{H}_2\text{O}$ - und  $\text{HNO}_3$ -Dampfdrücken von *Zhang et al.* [1993] berechneten Werten überein. In den Abbildungen 28a und b sind die Dampfdrücke von  $\text{H}_2\text{O}$  bzw.  $\text{HNO}_3$  als Funktion von  $x(\text{H}_2\text{SO}_4)$  und  $x(\text{HNO}_3)$  und für eine Temperatur von 225 K gezeigt. Im Interesse einer möglichst übersichtlichen Darstellung wurden  $p^0(\text{H}_2\text{O})$  und  $p^0(\text{HNO}_3)$  logarithmisch aufgetragen. Wie man aus Abb. 28a sieht, ist der Dampfdruck von  $\text{H}_2\text{O}$  in der Gegenwart von  $\text{HNO}_3$  deutlich kleiner als bei binären  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$ -Mischungen. Dies gilt besonders für den Bereich  $0,1 < x(\text{H}_2\text{SO}_4) < 0,2$ .

Wie man andererseits aus Abb. 28b sieht, steigt der Dampfdruck von  $\text{HNO}_3$  mit dem  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Gehalt deutlich an und erreicht bei  $x(\text{H}_2\text{SO}_4) = x(\text{H}_2\text{O})$  ein ausgeprägtes Maximum. Bereits in vorangegangenen Arbeiten wurde dieser Effekt dadurch erklärt, daß sich in diesem Molenbruchbereich flüssiges Schwefelsäuremonohydrat ( $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , SAM) bildet. Dies führt seinerseits dazu, daß  $\text{HNO}_3$  vorwiegend im molekularen statt im dissoziierten Zustand vorliegt. Insgesamt gesehen sind somit die Bindungskräfte niedriger. Dieser Effekt existiert im gesamten flüssigen und unterkühlten Bereich von  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ -Gemischen [*Escales*, 1934; *Berl et al.*, 1937; *Vandoni und Laudy*, 1944].

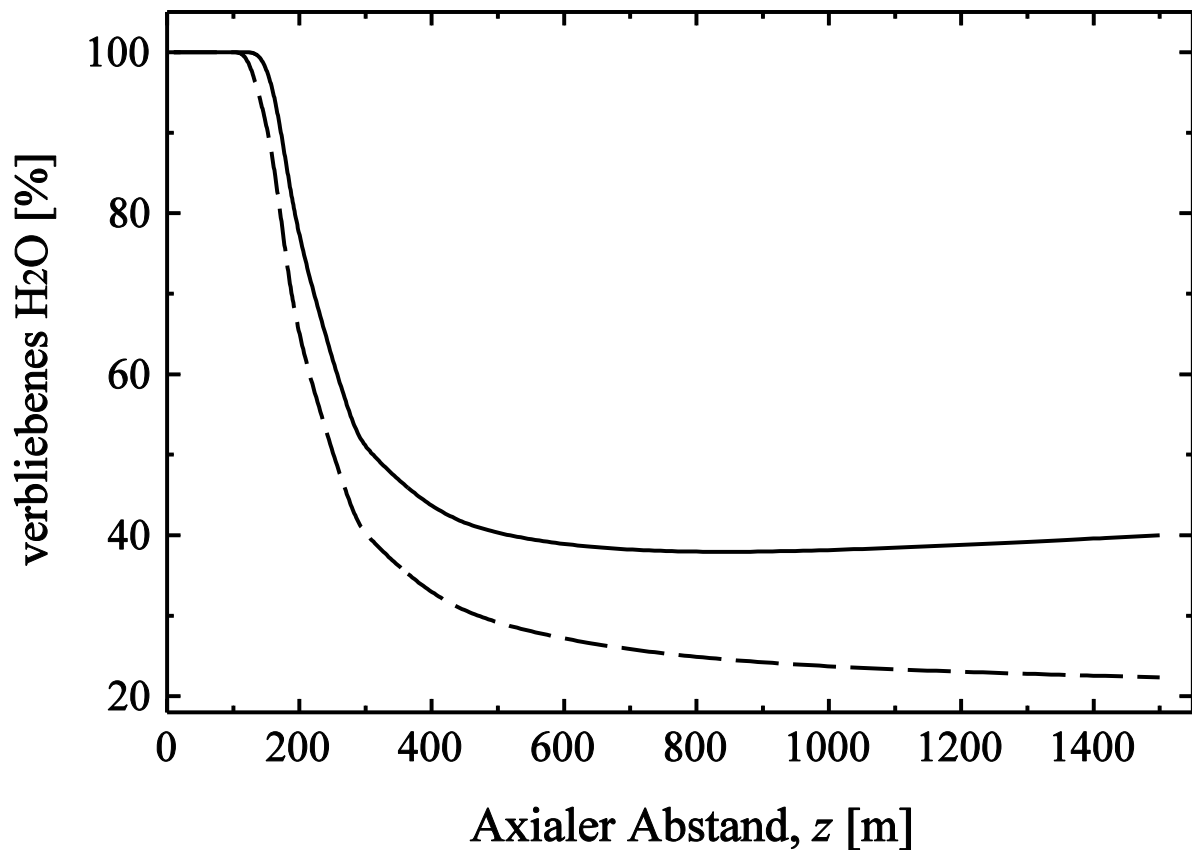
### 3.7 Einfluß der $\text{HNO}_3$ -Absorption auf die $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$ -Aerosole

Wie in Abschnitt 3.1 bereits dargelegt wurde, ist die Nukleationsrate der  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$ -Cluster hauptsächlich eine Funktion der Gasphasenkonzentrationen von Wasser bzw. Schwefelsäure. Sowohl die Nukleationsrate selbst als auch das anschließende Wachstum der entstandenen Cluster durch die heterogene Aufnahme von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekülen aus der Gasphase steigen mit der  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Konzentration an. Wie man weiterhin aus Gl. (36) in Abschnitt 3.1.1.2 sehen kann, hängen sowohl das heterogene Wachstum als auch die Koagulation der Cluster untereinander zusätzlich von den jeweiligen Durchmessern ab. Im folgenden wird gezeigt, daß auch die heterogene Aufnahme von  $\text{HNO}_3$ -Molekülen aus der Gasphase einen Einfluß auf Größenverteilung und Zusammensetzung der Aerosole ausübt.

#### 3.7.1 Entwicklung des Wassergehalts im Jetbereich

Aufgrund des gleichzeitigen Verbrauchs an  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{H}_2\text{O}$  aus der Gasphase sind sowohl die auf der homogenen Nukleation basierende Dynamik der  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4/(\text{HNO}_3)$ -Aerosole als auch die heterogene Kondensation auf Ruß stark miteinander gekoppelt. Speziell im Hinblick auf die Entwicklung des Wassergehalts der  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ -Aerosole ist es daher wichtig, wie sich im späten Jetbereich die Konzentration von Wasserdampf entwickelt hat.

Nachdem das Wachstum von Eis auf aktiviertem Ruß bereits in den Abschnitten 3.4 und 3.5 abgehandelt wurde, soll an dieser Stelle lediglich sein resultierender Einfluß auf die  $\text{H}_2\text{O}$ -Konzentration in der Gasphase und somit den Wassergehalt der  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ -Aerosole aufgezeigt werden. Wie in Abb. 29 für  $T_u = 219$  K exemplarisch gezeigt wird, hängt das Ausmaß des durch die heterogene Kondensation verursachten Verbrauchs stark von der Luftfeuchtigkeit in der Umgebung ab: während für  $p_u(\text{H}_2\text{O}) = 0,02$  mbar noch etwa 40% des Wasserdampfes für die homogene Nukleation zur Verfügung stehen, so ist dieser Wert für  $p_u(\text{H}_2\text{O}) = 0,10$  mbar bereits auf etwa 22% zurückgegangen. Aufgrund der weiterhin höheren absoluten Menge an Wasserdampf wird die Wasseraufnahme durch  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ -Aerosole im letzteren Fall jedoch effektiver sein. Bei höheren Temperaturen werden andererseits kleinere Eispartikel erzeugt, was wiederum zu einem geringeren  $\text{H}_2\text{O}$ -Verbrauch in der Gasphase führt. Oberhalb der in Abb. 24 in Abschnitt 3.5 definierten Grenztemperatur findet so

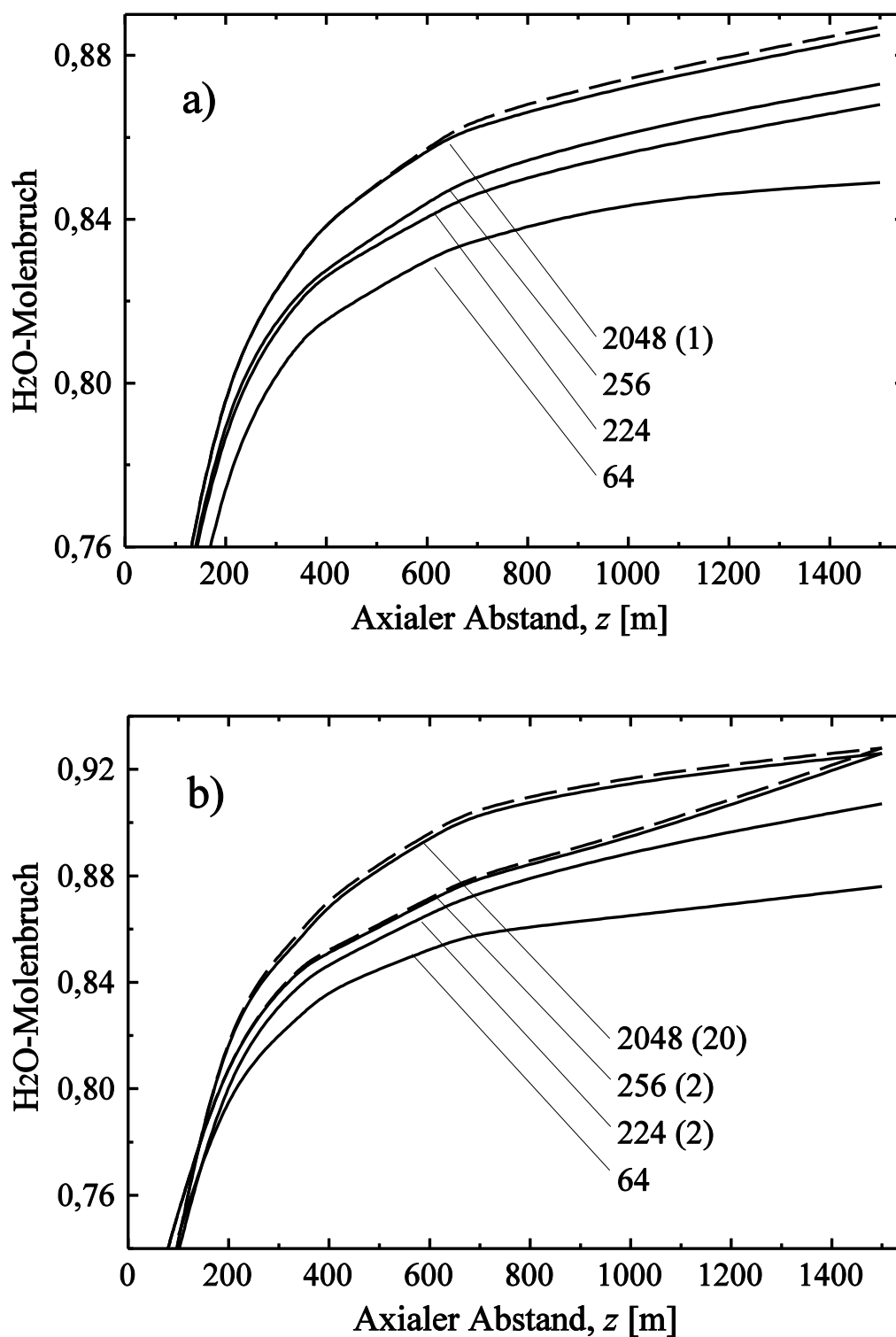


**Abb. 29** Entwicklung der verbliebenen Menge an Wasserdampf auf der Mittelachse, der für die homogene Nukleation noch zur Verfügung steht. Es wurde eine Umgebungstemperatur von  $T_u = 219$  K angenommen. Gezeigt sind  $p_u(\text{H}_2\text{O}) = 0,02$  mbar (durchgezogene Linie) und  $p_u(\text{H}_2\text{O}) = 0,10$  mbar (gestrichelte Linie).

gut wie kein Verbrauch von Wasserdampf durch Rußpartikel mehr statt, deren Oberflächenbeschichtung in diesem Fall durch den gesamten Jetbereich hindurch flüssig bleibt.

### 3.7.2 Zusammensetzung der Cluster als Funktion von $T_u$ und $p_u(\text{H}_2\text{O})$

Zunächst einmal wollen wir den Einfluß externer Parameter ( $T_u$ ,  $p_u(\text{H}_2\text{O})$ ) auf die Zusammensetzung der  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ -Aerosole diskutieren. Diese ist vom Schwefelgehalt des Treibstoffs, dem  $\text{S(VI)}/(\text{S(VI)}+\text{S(IV)})$ -Verhältnis sowie der anfänglichen Konzentration der Chemionen nahezu unabhängig. Wie in Abschnitt 3.6 bereits dargelegt wurde, sind die  $\text{H}_2\text{O}$ -Dampfdrücke über  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ -Gemischen im Vergleich zum binären  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$ -System deut-



**Abb. 30** Entwicklung der  $\text{H}_2\text{O}$ -Molenbrüche von  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$ -Clustern mit 64, 224, 256 und 2048  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Molekülen (durchgezogene Linien) sowie solchen mit einer zusätzlichen Anzahl an  $\text{HNO}_3$ -Molekülen (in Klammern, gestrichelte Linien). Die Abbildung entspricht  $T_u = 219$  K und  $p_u(\text{H}_2\text{O}) = 0,06$  mbar (a) bzw.  $p_u(\text{H}_2\text{O}) = 0,10$  mbar (b).

lich kleiner. Daher werden ternäre Aerosole mehr Wasser aufnehmen, und es kann eine höhere Anzahl stark verdünnter Cluster mit  $x(\text{H}_2\text{O}) > 0,91$  entstehen.

Um eine untere Schranke für das Ausmaß der  $\text{HNO}_3$ -Absorption angeben zu können, wurden für die Emissionsindizes von OH, NO und  $\text{NO}_2$  zunächst die in Abschnitt 2.4 und 2.5 aufgeführten unteren Grenzwerte angenommen. In den Abbildungen 30a und 30b ist für eine Auswahl von Clustern mit bestimmten Anzahlen an  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{HNO}_3$ -Molekülen die Entwicklung der  $\text{H}_2\text{O}$ -Molenbrüche gegen den axialen Abstand aufgetragen. Gezeigt ist die Situation auf der Mittelachse der Abgasfahne ( $r^* = 0$ ). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Anzahlen der  $\text{HNO}_3$ -Moleküle jedoch so gewählt, daß sie entweder verschwinden oder dem maximalen  $N(\text{HNO}_3)/N(\text{H}_2\text{SO}_4)$ -Verhältnis entsprechen, das im Jetbereich unter den gewählten Bedingungen überhaupt erreicht werden kann. Während dieses Verhältnis für  $T_u = 219 \text{ K}$  und  $p_u(\text{H}_2\text{O}) = 0,06 \text{ mbar}$  (Abb. 30a) etwa  $10^{-3}$  beträgt, steigt es für  $p_u(\text{H}_2\text{O}) = 0,10 \text{ mbar}$  (Abb. 30b) auf  $10^{-2}$  an. Der Grund hierfür ist im letzteren Fall in den niedrigeren  $\text{HNO}_3$ -Dampfdrücken zu suchen, da hier die  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Molenbrüche um etwa 4% kleiner sind. An dieser Stelle ist hervorzuheben, daß Luftfeuchtigkeiten von  $p_u(\text{H}_2\text{O}) = 0,05 \text{ mbar}$  bei  $T_u = 219 \text{ K}$  eine untere Grenze für den Einbau von  $\text{HNO}_3$ -Molekülen in  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$ -Clustern darstellen. Die  $\text{H}_2\text{O}$ -Molenbrüche erreichen hier noch Werte von  $x(\text{H}_2\text{O}) \leq 0,87$ .

Aus Abbildung 30a und b geht ferner hervor, daß für kleine Aerosole die Gibbsenergie deutlich vom Durchmesser abhängt und die Wasseraufnahme mit steigendem Durchmesser effizienter wird [Mirabel und Katz, 1974]. Hieraus folgt unmittelbar, daß bei gleichem  $N(\text{HNO}_3)/N(\text{H}_2\text{SO}_4)$ -Verhältnis Aerosole mit einer größeren absoluten Anzahl an  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Molekülen prozentual gesehen mehr Wasser enthalten werden. Somit ist trotz der hohen Dampfdrücke die Aufnahme von  $\text{HNO}_3$ -Molekülen möglich, sobald  $N(\text{H}_2\text{SO}_4)$  im Cluster einen charakteristischen Wert übersteigt. Während dieser für  $p_u(\text{H}_2\text{O}) = 0,10 \text{ mbar}$  am Ende des Jetbereichs ( $z = 1500 \text{ m}$ ) bei  $N(\text{H}_2\text{SO}_4) = 224$  liegt, sind für  $p_u(\text{H}_2\text{O}) = 0,06 \text{ mbar}$  bereits 1280  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Moleküle im Cluster nötig, um eine  $\text{HNO}_3$ -Aufnahme überhaupt noch zu ermöglichen.

**Maximale  $\text{HNO}_3$ -Konzentration in der Gasphase.** Sobald bei Annahme der oberen Grenzwerte für die Emissionsindizes von OH, NO und  $\text{NO}_2$  [Tremmel et al., 1998] etwa die vierfache Menge an  $\text{HNO}_3(\text{g})$  zur Verfügung stand, vervierfachte sich für  $p_u(\text{H}_2\text{O}) = 0,10 \text{ mbar}$  auch das maximale  $N(\text{HNO}_3)/N(\text{H}_2\text{SO}_4)$ -Verhältnis. Dies führte für die größten Cluster zu einer

Zunahme des  $\text{H}_2\text{O}$ -Molenbruchs um weitere 0,1%. Unbeeinflusst hiervon blieb allerdings der Wassergehalt bei festem  $N(\text{HNO}_3)$ . Für  $p_u(\text{H}_2\text{O}) = 0,06$  mbar und  $T_u = 219$  K stellte sich immerhin noch eine Verdoppelung der aufzunehmenden Menge an  $\text{HNO}_3$ -Molekülen ein.

**Äußerer Bereich der Abgasfahne.** Abschließend wollen wir noch kurz auf die Effizienz der  $\text{HNO}_3$ -Absorption im äußeren Bereich der Abgasfahne eingehen. Wie bereits in Abschnitt 3.5.1 (Abb. 23) gezeigt wurde, ist dort für  $p_u(\text{H}_2\text{O}) = 0,10$  mbar die  $\text{H}_2\text{O}$ -Konzentration gegenüber der Mittelachse ( $r^* = 0$ ) deutlich erhöht. Daher weisen selbst kleinere  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$ -Aerosole bereits so hohe Wasseranteile auf, daß sie  $\text{HNO}_3$  aufnehmen können. Dies führt im späten Jetbereich dazu, daß für  $0,36 < r^* \leq 0,68$  trotz einer gegenüber der Mittelachse um einen Faktor von etwa drei niedrigeren  $\text{HNO}_3$ -Konzentration die Bedingung  $p(\text{HNO}_3) > p^0(\text{HNO}_3)$  bereits von Clustern mit  $N(\text{H}_2\text{SO}_4) = 128$  erfüllt werden kann.

Für  $p_u(\text{H}_2\text{O}) = 0,06$  mbar hingegen gilt als Mindestbedingung weiterhin  $N(\text{H}_2\text{SO}_4) \geq 1280$ . Eine Aufnahme von  $\text{HNO}_3$  kann in diesem Fall nur für  $r^* \leq 0,16$  erfolgen. Hieran ändert sich selbst dann nichts, wenn für die  $\text{HNO}_3$ -Produktion in der Gasphase der maximale Wert angenommen wird.

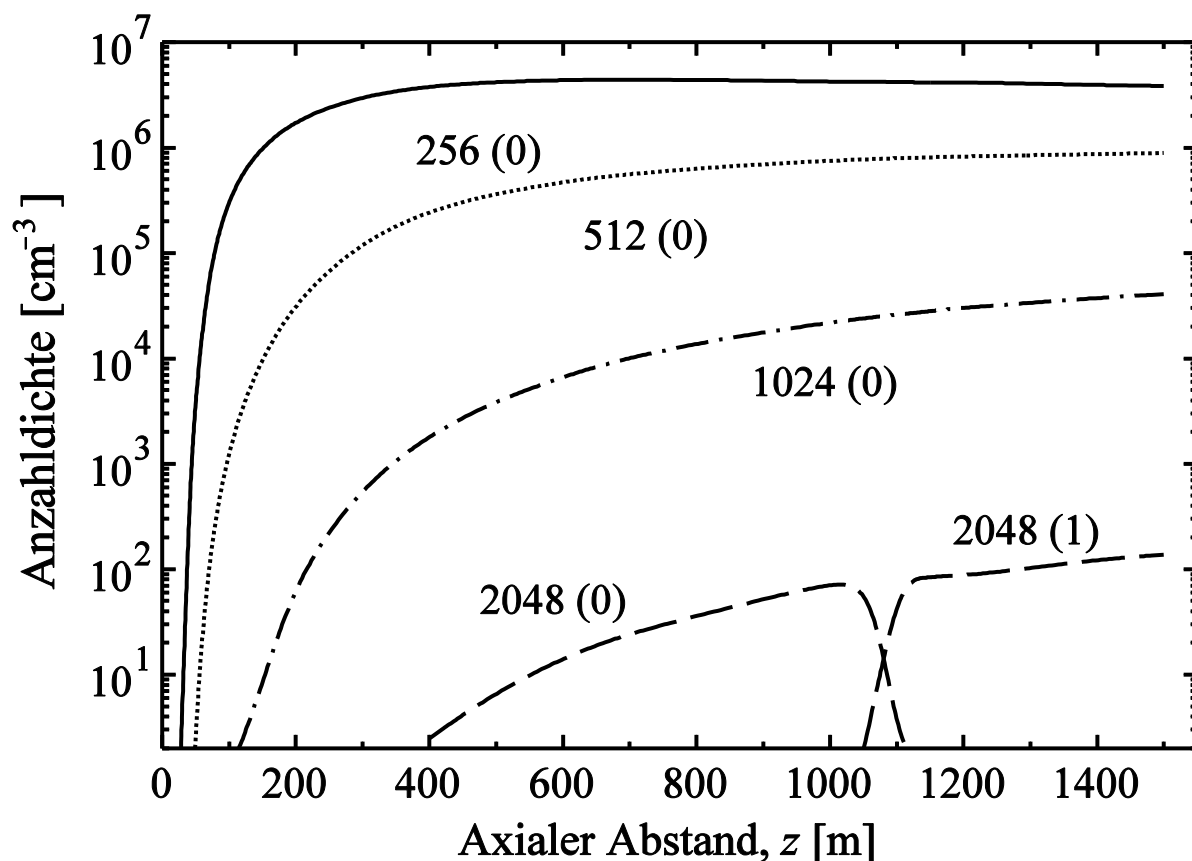
### 3.7.3 Einfluß von $p_u(\text{H}_2\text{O})$ auf Beginn und Effizienz der $\text{HNO}_3$ -Absorption

Die durch homogene Nukleation entstandenen  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$ -Aerosole können aus der Gasphase  $\text{HNO}_3$  aufnehmen, sobald die lokale Bedingung  $p(\text{HNO}_3) > p^0(\text{HNO}_3)$  erfüllt ist. Dies setzt seinerseits voraus, daß die  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Molenbrüche im Cluster bereits hinreichend klein sind. In dieser Hinsicht nehmen sowohl die Abkühlrate als auch der Eintrag zusätzlichen Wasserdampfes aus der Umgebung eine Schlüsselrolle ein.

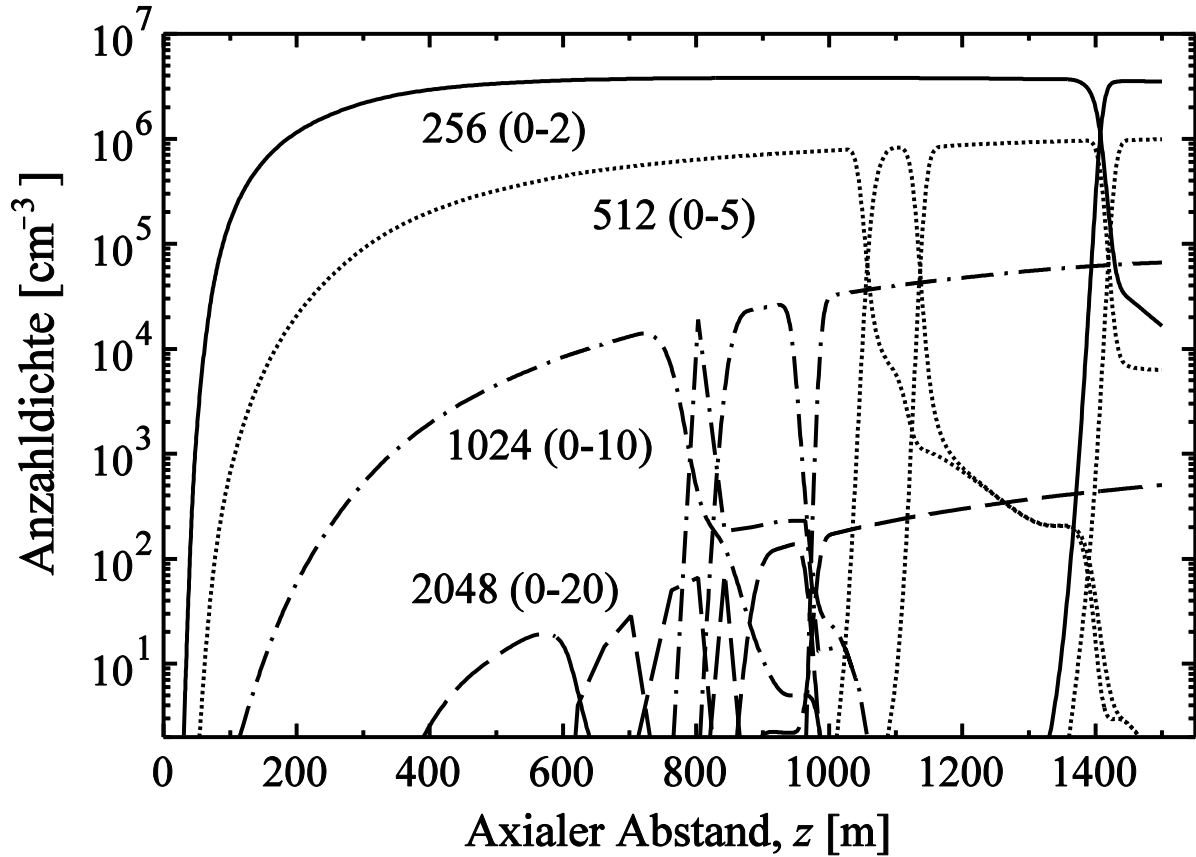
In den Abbildungen 31 und 32 sind die Anzahldichten für die Clustergrößen  $256 \leq N(\text{H}_2\text{SO}_4) \leq 2048$  gegen den axialen Abstand ( $z$ ) aufgetragen, und zwar für  $T_u = 219$  K und  $p_u(\text{H}_2\text{O}) = 0,06$  mbar bzw.  $p_u(\text{H}_2\text{O}) = 0,10$  mbar. Dargestellt ist die Situation auf der Mittelachse der Abgasfahne ( $r^* = 0$ ) und für eine erhöhte  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Emission von  $\text{EI}^*(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,023$  g/kg bei gleichzeitiger Vernachlässigung der Chemiionen. Wie man sieht, setzt bei einer Umgebungsluftfeuchtigkeit von  $p_u(\text{H}_2\text{O}) = 0,06$  mbar die  $\text{HNO}_3$ -Aufnahme frühestens in axialen Entfernungen von  $z = 1000$  m ein. Die Bedingung  $p(\text{HNO}_3) > p^0(\text{HNO}_3)$  kann hier ausschließlich durch Aerosole mit  $N(\text{H}_2\text{SO}_4) \geq 2048$  erfüllt werden, ferner ist eine Aufnahme von mehr als einem  $\text{HNO}_3$ -

Molekül nicht möglich. Aufgrund des relativ hohen Akkomodationskoeffizienten von  $\gamma(\text{HNO}_3) = 1 \times 10^{-1}$  erfolgt die  $\text{HNO}_3$ -Aufnahme relativ schnell und ist nach einer Zeit von 0,4 s bereits abgeschlossen. Bei einer Reisegeschwindigkeit des Flugzeugs von  $237 \text{ m s}^{-1}$  entspricht dies einer Strecke von ca. 90 m.

Für  $p_u(\text{H}_2\text{O}) = 0,10 \text{ mbar}$  hingegen zeigte sich, daß für  $N(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2048$  die  $\text{HNO}_3$ -Absorption bereits wesentlich früher einsetzt, nämlich bei  $z \approx 620 \text{ m}$ . Dies liegt hauptsächlich daran, daß der lokale  $\text{H}_2\text{O}$ -Partialdruck überall größer ist als für  $p_u(\text{H}_2\text{O}) = 0,06 \text{ mbar}$ . Wie in Abschnitt 3.7.2 gezeigt wurde, weisen die  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$ -Aerosole um etwa 4% niedrigere  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Molenbrüche auf. Somit wird die  $\text{HNO}_3$ -Aufnahme bereits wenig später ( $z \approx 800 \text{ m}$ ) auch durch Cluster mit  $1024 \leq N(\text{H}_2\text{SO}_4) \leq 1536$  ermöglicht. Mit zunehmendem Abstand zum Triebwerk



**Abb. 31** Entwicklung der Anzahlichten von  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ -Clustern für verschiedene  $N(\text{H}_2\text{SO}_4)$  und  $N(\text{HNO}_3)$  (in Klammern). Als Umgebungsbedingungen wurden  $T_u = 219 \text{ K}$  bzw.  $p_u(\text{H}_2\text{O}) = 0,06 \text{ mbar}$  gewählt.



**Abb. 32** Ähnliche Situation wie in Abb. 31, jedoch für  $p_u(\text{H}_2\text{O}) = 0,10$  mbar.

fangen schließlich auch kleinere  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$ -Aerosole mit  $N(\text{H}_2\text{SO}_4) \geq 224$  an,  $\text{HNO}_3$  aufzunehmen. Offensichtlich erfolgt die  $\text{HNO}_3$ -Aufnahme mit zunehmender Ausprägung der lokalen Ungleichung  $p(\text{HNO}_3) > p^0(\text{HNO}_3)$  in mehreren Stufen: Sobald sich aufgrund fortschreitender Temperaturrelaxation die  $N(\text{H}_2\text{SO}_4)$ -abhängige Obergrenze an  $\text{HNO}_3$ -Molekülen ( $N_{\max}(\text{HNO}_3)$ ) erhöht hat, passen sich die  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ -Cluster innerhalb von weniger als 0,4 s hieran an. Daher sind in Abb. 32 beispielweise auch die Anzahldichten für verschiedene  $N(\text{HNO}_3)$  aufgetragen. Wie man sieht, verläuft die zeitliche Abnahme der Cluster mit  $N(\text{HNO}_3) < N_{\max}(\text{HNO}_3)$  verzögert. Dies wird dadurch verursacht, daß durch Koagulation und heterogene  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Aufnahme weiterhin Aerosole nachliefert werden, die zu diesem Zeitpunkt noch nicht die volle Menge an  $\text{HNO}_3$ -Molekülen aufgenommen haben können.



Offensichtlich hat für  $z > 1300$  m der größte Teil der  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ -Cluster bereits die Anzahl an  $\text{HNO}_3$ -Molekülen aufgenommen, die den in Abb. 32 eingeklammerten jeweiligen Obergrenzen ( $N_{\max}(\text{HNO}_3)$ ) entspricht. Am Ende des Jetbereichs hat für  $p_u(\text{H}_2\text{O}) = 0,10$  mbar die Anzahldichte von Aerosolen mit  $N(\text{HNO}_3)/N(\text{H}_2\text{SO}_4) \approx 0,01$  einen Wert von etwa  $6,2 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$  erreicht. Verglichen mit der Gesamtzahl der Partikel mit  $N(\text{H}_2\text{SO}_4) \geq 224$  von  $7,4 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$  bedeutet dies, daß etwa 80% davon die Maximalmenge an  $\text{HNO}_3$  aus der Gasphase aufgenommen haben.

Nimmt man in der Gasphase hingegen die maximal mögliche  $\text{HNO}_3$ -Konzentration nach *Tremmel et al.* [1998] an, so verschieben sich die Anfangspunkte der  $\text{HNO}_3$ -Absorption für  $N(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2048$  um etwa 100 m zum Triebwerk hin. Die kleinsten Aerosole mit  $N(\text{H}_2\text{SO}_4) = 224$  hingegen beginnen ihre  $\text{HNO}_3$ -Aufnahme weiterhin bei  $z \approx 1400$  m. Ferner liegt die Obergrenze von  $N(\text{HNO}_3)$  spürbar höher als im oben diskutierten Fall. Während sie sich bei  $N(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2048$  auf 80 vervierfacht, liegt sie bei  $N(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1024$  mit 16 immerhin noch 60% höher als zuvor.

### 3.7.4 Einfluß der Umgebungstemperatur auf die $\text{HNO}_3$ -Absorption

In den vorangegangenen Abschnitten wurde die Dynamik der  $\text{HNO}_3$ -Aufnahme durch  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$ -Aerosole beschrieben. Hierbei wurde eine einheitliche Umgebungstemperatur von 219 K angenommen. Da die Effizienz der  $\text{HNO}_3$ -Aufnahme jedoch auch von der Temperatur abhängt, soll an dieser Stelle der Gesamteinfluß der Umgebungsparameter ( $T_u$ ,  $p_u(\text{H}_2\text{O})$ ) zusammengefaßt werden. In Tabelle 4 werden die Anfangspunkte ( $z_0$ ) der  $\text{HNO}_3$ -Aufnahme sowie die Mindestgrößen ( $N_{\min}(\text{H}_2\text{SO}_4)$ ) ternärer Cluster am Ende des Jetbereichs ( $z = 1500$  m) gegenübergestellt, ferner das bei Annahme der unteren Grenzen der Gasphasenproduktion von  $\text{HNO}_3$  maximal erreichbare  $N(\text{HNO}_3)/N(\text{H}_2\text{SO}_4)$ -Verhältnis ( $\zeta_{\max}$ ). Wie man sieht, liegt die obere Grenztemperatur für  $p_u(\text{H}_2\text{O}) = 0,04$  mbar bei  $T_u = 218$  K. Mit zunehmender Luftfeuchtigkeit steigt sie an und erreicht für  $p_u(\text{H}_2\text{O}) = 0,10$  mbar einen Wert von 224 K. Sobald für die  $\text{HNO}_3$ -Produktion in der Gasphase die oberen Grenzwerte nach *Tremmel et al.* [1998] angenommen werden, erhöhen sich diese Grenztemperaturen um jeweils 1 K.

Aus Tabelle 4 kann man weiterhin ablesen, daß die Umgebungstemperatur einen Einfluß auf die Mindestgröße der  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$ -Cluster bei  $z = z_0$  ausübt. Während die Ungleichung

**Tabelle 4** Zusammenfassung der  $\text{HNO}_3$ -Aufnahme durch  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$ -Aerosole für verschiedene Umgebungsparameter ( $T_u$ ,  $p_u(\text{H}_2\text{O})$ ) auf der Mittelachse ( $r^* = 0$ ). Bei den mit \* gekennzeichneten Fällen setzt die  $\text{HNO}_3$ -Aufnahme bei  $N(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2560$  ein, sonst bei 2048.

$T_u[\text{K}]$	$p_u(\text{H}_2\text{O}) = 0,04 \text{ mbar}$			$p_u(\text{H}_2\text{O}) = 0,06 \text{ mbar}$			$p_u(\text{H}_2\text{O}) = 0,10 \text{ mbar}$		
	$z_0 [\text{m}]$	$N_{\min}$	$\zeta_{\max}$	$z_0 [\text{m}]$	$N_{\min}$	$\zeta_{\max}$	$z_0 [\text{m}]$	$N_{\min}$	$\zeta_{\max}$
217	920	1280	$7,8 \times 10^{-4}$	800	640	$1,1 \times 10^{-2}$	480	80	$1,3 \times 10^{-2}$
218	1220	2048	$4,9 \times 10^{-4}$	860	1024	$1,5 \times 10^{-3}$	550	128	$1,2 \times 10^{-2}$
219	keine $\text{HNO}_3$ -Aufnahme			1000	1280	$1,2 \times 10^{-3}$	620	224	$9,4 \times 10^{-3}$
220	"			*1300	2048	$4,9 \times 10^{-4}$	700	384	$7,8 \times 10^{-3}$
221	"			*1460	2560	$3,9 \times 10^{-4}$	*780	768	$5,5 \times 10^{-3}$
222	"			keine $\text{HNO}_3$ -Aufnahme			*900	1280	$2,4 \times 10^{-3}$
223	"			"			*1080	1536	$6,5 \times 10^{-4}$
224	"			"			*1360	2560	$3,2 \times 10^{-4}$
225	"			"			keine $\text{HNO}_3$ -Aufnahme		

$p(\text{HNO}_3) > p^0(\text{HNO}_3)$  für  $T_u = 217 \text{ K}$  noch durch Cluster mit  $N(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2048$  erfüllt werden kann, hat sich diese Grenze für  $T_u = 224 \text{ K}$  bereits zu Werten jenseits von  $N(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2560$  verschoben. Dies ist eine unmittelbare Folge der Temperaturabhängigkeit des Dampfdrucks von  $\text{HNO}_3$ . Aus den gleichen Gründen haben mit fallender Umgebungstemperatur auch zunehmend kleinere Aerosole bis zum Ende des Jetbereichs  $\text{HNO}_3$  aufgenommen. Insgesamt ergibt sich aus Tabelle 4, daß die  $\text{HNO}_3$ -Aufnahme durch  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$ -Aerosole nur für einem Teilbereich der für die Tropopausenregion typischen Umgebungsparameter möglich ist.

## 4 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Methode entwickelt, mit der chemische Gasphasenreaktionen und Partikelbildungsprozesse im Freistrah (Jetbereich) von Flugzeugabgasfahnen orts aufgelöst beschrieben werden können. Dies ermöglicht quantitative Vorhersagen über den flugverkehrsbedingten Eintrag von Aerosolen in die Atmosphäre. Zunächst folgt eine kurze Wiederholung der wichtigsten Meilensteine und Ergebnisse dieser Arbeit, wobei eine chronologische Reihenfolge gewählt wurde.

**Anpassung des BOAT-Modells.** Ausgangspunkt der Arbeit war ein bereits existierendes Modell (BOATCODE), welches in Fortran 77 programmiert ist und uns von der DLR [Beier und Schreier, 1992] bzw. der NASA [Dash und Pergament, 1978] zur Verfügung gestellt wurde. Dieses Modell beschreibt Ausbreitung und Temperaturrelaxation der Abgasfahne aufgrund von turbulenter Diffusion und Wärmeleitung. Für jeden beliebigen Ort  $(r, z)$  einer radialsymmetrischen Abgasfahne lassen sich somit die momentane Breite, die lokalen physikalischen Parameter  $(T, \vec{v})$  sowie Gasphasenkonzentrationen und -reaktionsraten berechnen.

Bereits in der ursprünglichen Ausführung des BOAT-Modells war ein Chemiemodul vorhanden. Dieses mußte jedoch erweitert werden, um alle wichtigen  $\text{NO}_x$ -,  $\text{NO}_y$ -,  $\text{SO}_x$ - und  $\text{SO}_y$ -Reaktionen berücksichtigen zu können. Nunmehr können bis zu 70 Reaktanden und bis zu 50 chemische Reaktionen behandelt werden. Da das in dieser Arbeit verwendete Reaktionssystem (s. Anhang 1) gegenwärtig nur 25 Reaktanden und 54 Reaktionen (inclusive Chemionen) enthält, sind im Hinblick auf zukünftige Erweiterungen und Verfeinerungen der Gasphasenchemie weitere Reserven vorhanden.

**Programmierung der Kondensationsroutinen.** Aufgrund der vorgegebenen Struktur des BOAT-Modells war es ohne weiteres möglich, auch die Partikelbildung im Jetbereich orts aufgelöst zu beschreiben. Daher wurden entsprechende Routinen entwickelt und eingearbeitet.

Der homogene Kondensationsweg berücksichtigt die homogene Nukleation von  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$ -Clustern, die heterogene Aufnahme von  $\text{H}_2\text{SO}_4$ - und  $\text{HNO}_3$ -Molekülen sowie die Koagulation der Cluster untereinander. In beiden Wachstumsprozessen wurde die größenabhängige Verstärkung durch Chemionen berücksichtigt. Ferner paßt sich der Wassergehalt der  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ -Aerosole automatisch an die lokalen physikalischen Bedingungen  $(T, p(\text{H}_2\text{O}), p(\text{H}_2\text{SO}_4), \text{etc.})$  an.

Der heterogene Kondensationsweg hingegen umfaßt die Aktivierung von Ruß durch Adsorption von  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Molekülen und  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$ -Clustern. Auch hier paßt sich der Wassergehalt den jeweiligen Bedingungen an. Darüberhinaus erfolgt bei jedem Durchlauf eine Abfrage, ob die thermodynamische Gefrierbedingung von Eis nach dem Phasendiagramm von *Gable et al.* [1950] erfüllt ist.

Die Kondensationsroutinen werden in jedem Programmschritt im Anschluß an das Chemiemodul aufgerufen und berechnen auf Basis der aktuellen Gasphasenkonzentrationen von  $\text{H}_2\text{O}$  bzw.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  die Nukleations- und Kondensationsraten. Da die Gasphasenkonzentrationen von  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  um die verbrauchten Moleküle reduziert werden, wird auch die gegenseitige Koppelung beider Kondensationswege automatisch berücksichtigt. Dies ermöglicht quantitative Aussagen im Hinblick auf Anzahldichten der Partikel sowie ihre chemische Zusammensetzung.

**Aktivierung von Ruß und Eiswachstum.** In der vorliegenden Arbeit wurde angenommen, daß die durch die Triebwerke emittierten Rußpartikel ihren hydrophoben Charakter verlieren, sobald sie einen Bruchteil einer Monolage  $\text{H}_2\text{SO}_4$  aufgenommen haben. Werte von mehr als 0,2 Monolagen können jedenfalls ausgeschlossen werden, da in diesem Fall das Einsetzen der  $\text{H}_2\text{O}$ -Aufnahme so spät erfolgen würde, daß die berechnete Entwicklung der Eispartikel nicht mit visuellen Beobachtungen übereinstimmt. Um auch noch für niedrige  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Emissionen von  $\text{EI}^*(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,003 \text{ g/kg}$  Treibstoff ein realistisches Verhalten zu reproduzieren, ergab sich eine Aktivierungsgrenze von höchstens 1/10 Monolage pro Rußpartikel.

Bei Erreichen der o.g. Mindestbelegung mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  erfolgt die Freigabe der Wasseraufnahme. Für eine gegebene Anzahl an  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Molekülen auf der Oberfläche stellt sich von diesem Zeitpunkt an die Anzahl an  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekülen derart ein, daß die Gibbsenergie ( $\Delta G$ ) der flüssigen Oberflächenbeschichtung minimal wird. Insbesondere hat dies zur Folge, daß der  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Molenbruch derselben mit steigender Temperatur bzw. fallender Luftfeuchtigkeit zunimmt. Vorgegeben durch das Phasendiagramm von *Gable et al.* [1950] existieren daher Grenztemperaturen für das Gefrieren der Oberflächenbeschichtung. Diese verschieben sich mit steigender Umgebungsluftfeuchtigkeit zu höheren Werten. Während diese Grenze für  $p_u(\text{H}_2\text{O}) = 0,02 \text{ mbar}$  bei 227,5 K liegt, verschiebt sie sich sukzessive zu höheren Werten und erreicht für  $p_u(\text{H}_2\text{O}) = 0,10 \text{ mbar}$  einen Wert von 232,5 K.

Sobald die  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$ -Beschichtung der Rußpartikel gefroren ist, setzt die Aufnahme von Wasserdampf ein. Diese ist für größere Partikeldurchmesser diffusionskontrolliert und hält solange an, bis der  $\text{H}_2\text{O}$ -Partialdruck auf den der lokalen Temperatur entsprechenden Dampfdruck abgefallen ist. Dies hat u.a. zur Folge, daß die erreichbaren Partikeldurchmesser mit steigender Umgebungstemperatur und sinkender Luftfeuchtigkeit kleiner werden.

**Homogene Nukleation.** Aufgrund der Proportionalität  $J \sim C_h \cdot \exp(-\Delta G/k_B T)$  der Nukleationsrate hängt die Entstehung von  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$ -Clustern stark von der radialen Position in der Abgasfahne ab. Wie in Abschnitt 3.2.1 gezeigt wurde, enthalten kritische  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$ -Cluster im Regelfall drei oder vier  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Moleküle sowie die etwa dreifache Menge an  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekülen. Die genaue Zusammensetzung der kritischen Cluster wird durch die Lage des Sattelpunkts ihrer Gibbsenergie ( $\Delta G$ ) beeinflusst, die ihrerseits von den lokalen  $\text{H}_2\text{O}$ - und  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Konzentrationen sowie der Temperatur abhängt. Beiträge zur Temperaturabhängigkeit von  $\Delta G$  ergeben sich aus den Dampfdrücken von  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [Zeleznik, 1991] sowie den Oberflächenspannungen und Dichten der  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$ -Gemische [Martin *et al.*, 2000]. Alle Materialgrößen sind überdies Funktionen der Zusammensetzung ( $N(\text{H}_2\text{O})$ ,  $N(\text{H}_2\text{SO}_4)$ ).

Im Bereich um die Mittelachse der Abgasfahne ist die homogene Nukleation wegen der nach wie vor hohen Temperaturen für  $z < 60$  m unterdrückt. Aufgrund des diffusionsbedingten Eintrags aus den äußeren Bereichen sind auf der Mittelachse dennoch  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$ -Cluster vorhanden. An den nukleationsfreien Kernbereich schließt sich eine schmale Zone an, in welcher die kritischen Cluster drei  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Moleküle und etwa acht  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle enthalten. Für  $EI^*(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,006$  g/kg erreicht die Nukleationsrate dort einen Wert von ca.  $10^{11} \text{ cm}^{-3}$ . Aufgrund der kleineren  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Partialdrücke in weiter außen liegenden Bereichen sind die kritischen Cluster dort größer ( $N(\text{H}_2\text{SO}_4) = 4$ ;  $N(\text{H}_2\text{O}) \approx 13$ ). Dies führt zu einer um etwa eine Größenordnung niedrigeren Nukleationsrate. Den Einfluß des lokalen Partialdrucks von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  sieht man auch daran, daß die Breite des Bereichs mit  $N(\text{H}_2\text{SO}_4) = 3$  mit der effektiven  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Emission stärker als linear ansteigt. Für  $60 \text{ m} \leq z \leq 90 \text{ m}$  kann die homogene Nukleation auch im Bereich der Mittelachse stattfinden. Jenseits von  $z = 90 \text{ m}$  gehen die Nukleationsraten allerdings stark zurück, da wegen der weiter rückläufigen Temperaturen der Dampfdruck von Wasser sehr klein wird und somit der Hydratfaktor  $C_h$  gegen Null tendiert.

**Heterogenes Wachstum und Koagulation.** Für das weitere Wachstum der  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$ -Cluster spielt im frühen Jetbereich ( $z \leq 100$  m) die Berücksichtigung geladener Teilchen ( $\text{HSO}_4^-$ ) eine wichtige Rolle. Aufgrund der Monopol/Dipol-Anziehung zwischen geladenen und neutralen  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Teilchen (Cluster oder Moleküle) erhöhen sich die Kondensations- bzw. Koagulationsraten um einen Faktor, der für die kleinsten Partikel ( $d \approx 0,5$  nm) Werte um 100 erreicht.

Wie in Abschnitt 3.2.2 für  $\text{EI}^*(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,08$  g/kg gezeigt wurde, entwickeln sich für  $d > 2$  nm die Größenverteilungen daher völlig unterschiedlich. Bei Vernachlässigung der Chemiionen erreichen die Anzahldichten der Cluster mit Durchmessern zwischen 2 und 3,5 nm Werte um  $10^7 \text{ cm}^{-3}$ . Größere Partikel werden nicht gebildet. Bei Berücksichtigung der Chemiionen hingegen sind die Größenbereiche 2...3,5 nm, 3,5...7 nm und 7...18 nm zu etwa gleichen Anteilen ( $\approx 10^4 \text{ cm}^{-3}$ ) vertreten. Hieran ändert sich im späten Jetbereich nicht mehr viel, da nach vollständiger Rekombination der Ionen die Wachstumsgeschwindigkeiten auf ihre normalen Werte zurückfallen.

Insgesamt gesehen können bei Berücksichtigung der Chemiionen selbst für mittlere  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Emissionen ( $\text{EI}^*(\text{H}_2\text{SO}_4) \leq 0,01$  g/kg Kerosin) Partikeldurchmesser von ca. 20 nm erreicht werden. Wie ein Vergleich mit *in-situ*-Messungen in Abgasfahnen gezeigt hat [Schröder *et al.*, 1998], können bei einer Vernachlässigung der Chemiionen weder Partikelgrößen noch Anzahldichten reproduziert werden.

Abschließend sei noch hervorgehoben, daß die größten  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$ -Cluster auch die höchsten Wasseranteile aufweisen. Sobald letztere höher als 91% liegen, ist nach dem Phasendiagramm von Gable *et al.* [1950] ein Gefrieren möglich und die  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$ -Aerosole können zusätzliche Keime zur Bildung von Eiskristallen bereitstellen. Dies würde auch die durch Schumann *et al.* [1996] gefundene leichte Abhängigkeit sowohl der Anzahldichten als auch der mittleren Durchmesser der Eispartikel vom Schwefelgehalt des Treibstoffs erklären.

**$\text{HNO}_3$ -Aufnahme durch  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$ -Aerosole.** Für den homogenen Kondensationsweg wurde auch die heterogene Aufnahme von  $\text{HNO}_3$ -Molekülen aus der Gasphase berücksichtigt. Um die Aufnahme von Salpetersäure durch  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$ -Aerosole überhaupt berechnen zu können, wurden in dieser Arbeit chemische Potentiale bzw. Dampfdrücke des ternären Systems  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$  korreliert. Da der Dampfdruck von  $\text{HNO}_3$  für  $x(\text{H}_2\text{SO}_4) < x(\text{H}_2\text{O})$  mit der

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Konzentration ansteigt, können H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Aerosole nur unter der Voraussetzung HNO<sub>3</sub> aufnehmen, daß ihr Wassergehalt mindestens 87% beträgt. Dies limitiert die HNO<sub>3</sub>-Aufnahme auf Partikel, deren Durchmesser einen  $T_u$ - und  $p_u(\text{H}_2\text{O})$ -abhängigen Schwellenwert überschreiten. Aufgrund der hohen HNO<sub>3</sub>-Dampfdrücke kann das HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Verhältnis im Cluster selbst für  $T_u = 217 \text{ K}$  und  $p_u(\text{H}_2\text{O}) = 0,10 \text{ mbar}$  Werte von maximal ca.  $1,3 \times 10^{-2}$  erreichen. Dies entspricht einem HNO<sub>3</sub>-Molenbruch von ca.  $x(\text{HNO}_3) \leq 0,1\%$ . Aus dem gleichen Grund ist eine Aufnahme von HNO<sub>3</sub> nur unterhalb einer Grenztemperatur möglich, die für  $0,04 \text{ mbar} \leq p_u(\text{H}_2\text{O}) \leq 0,10 \text{ mbar}$  im Bereich zwischen 218 und 224 K liegt.

**Möglichkeiten zukünftiger Anwendungen.** Im Rahmen dieser Arbeit wurde die orts-aufgelöste Behandlung aller Nukleations- und Kondensationsprozesse im Jetbereich untersucht. Damit wurde die Möglichkeit geschaffen, die weitere Entwicklung der entstandenen Aerosole im anschließenden Vortexbereich mit hoher Genauigkeit zu berechnen. Entsprechende hydrodynamische Modelle stehen bereits zur Verfügung [Dürbeck und Gerz, 1996; Gerz et al., 1998]. Auch dort werden Temperatur, Druck und Zusammensetzung der Gasphase als Ortsfunktionen berechnet.

Zu einem späteren Zeitpunkt wäre es daher problemlos möglich, sie ebenfalls mit einem Chemie- und Aerosolmodul zu erweitern. Insgesamt gesehen ist also eine exakte Vorhersage des Partikelspektrums auch im späten Bereich der Abgasfahne möglich geworden, wo sich die Randwirbel der Tragflächenkanten aufgelöst haben und atmosphärische Größen (Windscherung, Schichtung etc.) an Bedeutung gewinnen. Der Zustand der gealterten Abgasfahne ist insbesondere im Hinblick auf die Ermittlung von Eingangsgrößen für mesoskalige und globale Modelle von Interesse.

Obwohl sich alle Modellrechnungen in dieser Arbeit auf den Flugzeugtyp B-747 beziehen, lassen sie sich selbstverständlich auch auf andere Bauarten anwenden. Hierzu bedarf es lediglich der Anfangsparameter des Freistrahls ( $T$ ,  $v$ ,  $r$ ) und der entsprechenden Emissionsindizes.

## Anhang 1: Gasphasenreaktionen und Geschwindigkeitskonstanten

Die in dieser Arbeit verwendeten Gasphasenreaktionen sind in Tabelle A.1 auf der nächsten Seite zusammengestellt. Etwa zwei Drittel davon sind bimolekular und hängen nicht von dritten Stoßpartnern (M) ab. Sie sind in Tabelle A.1 mit "a" gekennzeichnet. Ihre Geschwindigkeitskonstanten haben durchweg die Form  $k_a = AT^n \exp(-E_A/RT)$ .

Die Geschwindigkeitskonstanten der übrigen Reaktionen sind von [M] abhängig und mit "b", "c" und "d" gekennzeichnet. Diejenigen vom Typ b haben folgende Form:

$$k_b(T, [M]) = \frac{k_0(T) [M]}{1 + k_0(T) [M]/k_\infty(T)} \times 0,6^{(1 + \lg[k_0(T) [M]/k_\infty(T)]^2)^{-1}} \quad (43)$$

$$k_0(T) = k_0^{300\text{K}} \left( \frac{300\text{K}}{T} \right)^n e^{-E_A^0/RT}, \quad k_\infty(T) = k_\infty^{300\text{K}} \left( \frac{300\text{K}}{T} \right)^m e^{-E_A^\infty/RT} \quad (44)$$

Die Reaktionstypen c und d hingegen sind folgendermaßen aufgebaut:

$$k_c(T, [M]) = k_0^{300\text{K}} \left( \frac{300\text{K}}{T} \right)^n [M] \quad (45)$$

$$k_d([M]) = k_0 + \frac{k_0^M [M]}{1 + k_0^M [M]/k_\infty^M} \quad (46)$$

Für alle Gasphasenreaktionen der Typen b und c sind die relevanten Parameter in Tabelle A.2 zusammengestellt. Reaktion (R36) ist wohlgermerkt die einzige, die dem temperaturunabhängigen Typ d entspricht; ihre Parameter lauten  $k_0 = 7,2 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ ,  $k_\infty^M = 4,1 \times 10^{-16} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$  und  $k_0^M = 1,9 \times 10^{-33} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ .



**Tabelle A.1** Zusammenstellung der Gasphasenreaktionen [Atkinson *et al.*, 1996].

Nr.	Edukte			Produkte			Typ	$A$ [cm <sup>3</sup> s <sup>-1</sup> ]	$E_A/R$ [K]	$n$	
R1	O	+	H <sub>2</sub>	=	OH	+	H	a	8,50×10 <sup>-20</sup>	3160	2,67
R2	O	+	OH	=	O <sub>2</sub>	+	H	a	2,40×10 <sup>-11</sup>	353	0
R3	O	+	HO <sub>2</sub>	=	OH	+	O <sub>2</sub>	a	5,30×10 <sup>-11</sup>	0	0
R4	O	+	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	=	OH	+	HO <sub>2</sub>	a	1,10×10 <sup>-12</sup>	2000	0
R5	H	+	O <sub>2</sub>	=	OH	+	O	a	3,30×10 <sup>-10</sup>	8460	0
R6	H	+	HO <sub>2</sub>	=	H <sub>2</sub>	+	O <sub>2</sub>	a	7,10×10 <sup>-11</sup>	710	0
R7	H	+	HO <sub>2</sub>	=	OH	+	OH	a	2,80×10 <sup>-10</sup>	440	0
R8	H	+	HO <sub>2</sub>	=	H <sub>2</sub> O	+	O	a	5,00×10 <sup>-11</sup>	866	0
R9	H	+	H <sub>2</sub> O	=	OH	+	H <sub>2</sub>	a	7,50×10 <sup>-16</sup>	9270	1,60
R10	H	+	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	=	H <sub>2</sub>	+	HO <sub>2</sub>	a	2,80×10 <sup>-12</sup>	1890	0
R11	H	+	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	=	OH	+	H <sub>2</sub> O	a	1,70×10 <sup>-11</sup>	1800	0
R12	OH	+	H <sub>2</sub>	=	H <sub>2</sub> O	+	H	a	1,70×10 <sup>-16</sup>	1660	1,60
R13	OH	+	OH	=	H <sub>2</sub> O	+	O	a	2,50×10 <sup>-15</sup>	50	1,14
R14	OH	+	HO <sub>2</sub>	=	H <sub>2</sub> O	+	O <sub>2</sub>	a	4,80×10 <sup>-11</sup>	-250	0
R15	OH	+	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	=	H <sub>2</sub> O	+	HO <sub>2</sub>	a	1,30×10 <sup>-11</sup>	670	0
R16	OH	+	CO	=	H	+	CO <sub>2</sub>	a	1,05×10 <sup>-17</sup>	-250	1,50
R17	HO <sub>2</sub>	+	HO <sub>2</sub>	=	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	+	O <sub>2</sub>	a	3,10×10 <sup>-12</sup>	775	0
R18	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	+	M	=	OH + OH	+	M	b			
R19	H	+	O <sub>2</sub> + M	=	HO <sub>2</sub>	+	M	c			
R20	H	+	H + M	=	H <sub>2</sub>	+	M	c			
R21	H	+	OH + M	=	H <sub>2</sub> O	+	M	c			
R22	OH	+	OH + M	=	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	+	M	b			
R23	O <sub>2</sub>	+	O + M	=	O <sub>3</sub>	+	M	c			
R24	O	+	O <sub>3</sub>	=	O <sub>2</sub>	+	O <sub>2</sub>	a	8,00×10 <sup>-12</sup>	2060	0
R25	H	+	O <sub>3</sub>	=	OH	+	O <sub>2</sub>	a	1,40×10 <sup>-10</sup>	470	0
R26	OH	+	O <sub>3</sub>	=	HO <sub>2</sub>	+	O <sub>2</sub>	a	1,60×10 <sup>-12</sup>	940	0
R27	HO <sub>2</sub>	+	O <sub>3</sub>	=	OH + O <sub>2</sub>	+	O <sub>2</sub>	a	1,10×10 <sup>-14</sup>	500	0
R28	O	+	NO + M	=	NO <sub>2</sub>	+	M	b			
R29	O	+	NO <sub>2</sub>	=	NO	+	O <sub>2</sub>	a	6,50×10 <sup>-12</sup>	-120	0
R30	O	+	NO <sub>2</sub> + M	=	NO <sub>3</sub>	+	M	b			
R31	O <sub>3</sub>	+	NO	=	NO <sub>2</sub>	+	O <sub>2</sub>	a	2,00×10 <sup>-12</sup>	1400	0
R32	O <sub>3</sub>	+	NO <sub>2</sub>	=	NO <sub>3</sub>	+	O <sub>2</sub>	a	1,20×10 <sup>-13</sup>	2450	0
R33	OH	+	NO + M	=	HONO	+	M	b			
R34	OH	+	NO <sub>2</sub> + M	=	HNO <sub>3</sub>	+	M	b			
R35	OH	+	HONO	=	H <sub>2</sub> O	+	NO <sub>2</sub>	a	1,80×10 <sup>-11</sup>	390	0
R36	OH	+	HNO <sub>3</sub> + M	=	H <sub>2</sub> O + NO <sub>3</sub>	+	M	d			
R37	OH	+	HNO <sub>4</sub>	=	H <sub>2</sub> O + NO <sub>2</sub>	+	O <sub>2</sub>	a	1,30×10 <sup>-12</sup>	-380	0
R38	HO <sub>2</sub>	+	NO	=	NO <sub>2</sub>	+	OH	a	3,70×10 <sup>-12</sup>	-250	0
R39	HO <sub>2</sub>	+	NO <sub>2</sub> + M	=	HNO <sub>4</sub>	+	M	b			
R40	HNO <sub>4</sub>	+	M	=	HO <sub>2</sub> + NO <sub>2</sub>	+	M	b			
R41	NO	+	NO <sub>3</sub>	=	NO <sub>2</sub>	+	NO <sub>2</sub>	a	1,50×10 <sup>-11</sup>	-170	0
R42	NO <sub>2</sub>	+	NO <sub>3</sub> + M	=	N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	+	M	b			
R43	N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	+	M	=	NO <sub>2</sub> + NO <sub>3</sub>	+	M	b			
R44	HNO <sub>3</sub>	+	O	=	NO <sub>3</sub>	+	OH	a	1,00×10 <sup>-11</sup>	4000	0
R45	HONO	+	O	=	NO <sub>2</sub>	+	OH	a	1,00×10 <sup>-11</sup>	400	0
R46	H <sub>2</sub> O	+	O	=	OH	+	OH	a	1,12×10 <sup>-11</sup>	9150	0
R47	H	+	OH	=	O	+	H <sub>2</sub> O	a	1,38×10 <sup>-14</sup>	3500	0
R48	O	+	O	=	O <sub>2</sub>			a	2,30×10 <sup>-6</sup>	-170	-1,0
R49	OH	+	OH	=	H	+	HO <sub>2</sub>	a	2,00×10 <sup>-11</sup>	20100	0
R50	SO <sub>2</sub>	+	OH + M	=	HSO <sub>3</sub>	+	M	b			
R51	HSO <sub>3</sub>	+	O <sub>2</sub>	=	SO <sub>3</sub>	+	HO <sub>2</sub>	a	1,30×10 <sup>-12</sup>	330	0
R52	SO <sub>3</sub>	+	H <sub>2</sub> O	=	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>			a	1,20×10 <sup>-15</sup>	0	0
R53	SO <sub>2</sub>	+	HO <sub>2</sub>	=	SO <sub>3</sub>	+	OH	a	8,90×10 <sup>-16</sup>	0	0

**Tabelle A.2** Übersicht über die Koeffizienten der Geschwindigkeitskonstanten der Typen b und c, siehe auch die entsprechenden Gleichungen auf der vorletzten Seite [Atkinson *et al.*, 1996].

Nr.	Typ	$k_0^{300\text{ K}}$ [cm <sup>6</sup> s <sup>-1</sup> ]	$n$	$k_\infty^{300\text{ K}}$ [cm <sup>3</sup> s <sup>-1</sup> ]	$m$
*) R18	b	$2,00 \times 10^{-7}$	0	$3,00 \times 10^{-14}$	0
R19	c	$4,07 \times 10^{-32}$	0,8	0	0
R20	c	$6,00 \times 10^{-32}$	1,0	0	0
R21	c	$6,78 \times 10^{-31}$	2,0	0	0
R22	b	$8,00 \times 10^{-31}$	0,76	$1,50 \times 10^{-11}$	0,37
R23	c	$6,00 \times 10^{-34}$	2,3	0	0
R28	b	$9,00 \times 10^{-32}$	1,5	$3,00 \times 10^{-11}$	0
R30	b	$9,00 \times 10^{-32}$	2,0	$2,20 \times 10^{-11}$	0
R33	b	$7,00 \times 10^{-31}$	2,6	$1,50 \times 10^{-11}$	0,5
R34	b	$2,60 \times 10^{-30}$	3,2	$2,40 \times 10^{-11}$	1,3
R39	b	$1,80 \times 10^{-31}$	3,2	$4,70 \times 10^{-12}$	1,4
R40	b	$1,80 \times 10^{-31}$	3,2	$4,70 \times 10^{-12}$	1,4
R42	b	$2,20 \times 10^{-30}$	3,9	$1,50 \times 10^{-12}$	0,7
R43	b	$2,20 \times 10^{-30}$	3,9	$1,50 \times 10^{-12}$	0,7
R50	b	$3,00 \times 10^{-31}$	3,3	$1,50 \times 10^{-12}$	0

\*) Reaktion R18:  $E_A^0/R = 2,29 \times 10^4$  K,  $E_A^\infty/R = 2,44 \times 10^4$  K; übrige Reaktionen:  
 $E_A^0/R = E_A^\infty/R = 0$

## Anhang 2: Eigenschaften von H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/HNO<sub>3</sub>-Gemischen

### A2.1 Dampfdrücke der Reinkomponenten H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und HNO<sub>3</sub>

Die Dampfdrücke von flüssigem Wasser sowie von reiner Schwefel- und Salpetersäure in flüssiger Form wurden unter Verwendung von Literaturdaten parametrisiert: Für  $p^0(\text{H}_2\text{O})$  wurde die Darstellung von *Tabata* [1973] ( $220 \text{ K} \leq T \leq 320 \text{ K}$ ) mit den Tieftemperaturdaten von *McDonald* [1965] ( $T \geq 170 \text{ K}$ ) sowie dem wohldefinierten Wert am Siedepunkt von Wasser zusammengeführt. Die resultierende Parametrisierung gilt im Bereich  $200 \text{ K} \leq T \leq 400 \text{ K}$  und lautet  $\ln(p^0(\text{H}_2\text{O})[\text{Pa}]) = 298,4565 + 0,1506874 \times T - 8,119029 \times 10^{-5} \times T^2 - 1,137846 \times 10^4 T^{-1} - 50,88861 \times \ln(T)$ .

Für den Dampfdruck von flüssiger H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wurde zunächst die Publikation von *Ayers et al.* [1980] herangezogen, wo für  $338 \text{ K} \leq T \leq 445 \text{ K}$  folgender Ausdruck angegeben wurde:  $\ln(p^0_{\text{Ayers}}(\text{H}_2\text{SO}_4)[\text{Pa}]) = 27,784842 - 10156,0 \times T^{-1}$ . Im Hinblick auf eine zuverlässige Extrapolation bis 200 K wurde dieser Ausdruck im Hochtemperaturbereich unter der Annahme modifiziert, daß die Verdampfungswärme bei der kritischen Temperatur  $T_c = 905 \text{ K}$  verschwindet [*Kulmala und Laaksonen*, 1990]. Somit folgen für tiefe Temperaturen etwas größere Verdampfungswärmen, und für den H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Dampfdruck ergibt sich letztendlich:

$$\ln(p^0) = \ln(p^0_{\text{Ayers}}) + \frac{\Delta H(T_0)}{R} \left[ \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} + \frac{0,38}{T_c - T_0} \left( 1 + \ln \frac{T_0}{T} - \frac{T_0}{T} \right) \right] \quad (47)$$

Hierbei ist  $\Delta H(T_0)/R = 10156,0 \text{ K}$  die ursprüngliche, temperaturunabhängige Verdampfungswärme. Weiterhin entspricht  $T_0 = 338 \text{ K}$  der unteren Grenze des durch die Messungen von *Ayers et al.* [1980] abgedeckten Temperaturbereichs [*Kulmala und Laaksonen*, 1990].

Für den Dampfdruck von HNO<sub>3</sub> wurde nach *Duisman und Stern* [1969] die Darstellung  $\ln(p^0(\text{HNO}_3) [\text{Pa}]) = 22,42966 - 3422,1895 \times (T - 43,0)^{-1}$  gewählt. Diese gilt von 200 K bis zum Siedepunkt bei 357 K.

## A2.2 Chemische Potentiale allgemeiner polynärer Gemische

Die in dieser Arbeit entwickelte Korrelation der chemischen Potentiale des ternären Systems  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$  basiert auf einem durch *Zeleznik* [1983] entwickelten Formalismus, der im folgenden kurz beschrieben werden soll. Durch *Zeleznik und Donovan* [1983] wurde dieser Formalismus anhand einiger hochgradig nicht-idealer ternärer Systeme validiert und u.a. für das System  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$  erfolgreich angewandt [*Zeleznik*, 1991]. In Vorwegnahme der Herleitung ergibt sich für die Gibbsenergie einer Mischung

$$G(T, p, x) = \sum_{l=1}^n \Phi_l \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n [\mu_{jkl}(T, p) + \varepsilon_{jkl}(T, p) \ln x_j] x_j x_k \quad (48)$$

$$\mu_i(T, p, x) = \left( 1 - \sum_{k=1}^n x_k \frac{\partial}{\partial x_k} + \frac{\partial}{\partial x_i} \right) G(T, p, x) \quad ; \quad i, k = 1..n \quad (49)$$

wobei  $n$  die Anzahl der Komponenten in der Lösung ist und  $i, j$  und  $k$  verschiedene Komponenten bezeichnen. Struktur und "Sinn" der Funktionen  $\varphi^{(l)}(x)$  in Gl. (48) werden weiter unten noch dargelegt; hierbei handelt es sich im wesentlichen um eine Entwicklung der im verdünnten Grenzfall konstanten Parameter  $\varepsilon_{jk}$  und  $\mu_{jk}$  nach Potenzen der Molenbrüche.

**Allgemeines zum chemischen Potential.** Die Form der chemischen Potentiale als Funktion der Molenbrüche weicht von der bekannten Form  $\mu_i = \partial G / \partial N_i$  allein schon deswegen ab, weil letztere wegen  $x_i = N_i / \sum_{j=1}^n N_j = N_i / N$  ihrerseits Funktionen der Teilchenzahlen sind. Da  $G$  aber zweckmäßigerweise eine Funktion der Molenbrüche sein soll, ergibt sich wegen der Kettenregel

$$\mu_i = \frac{\partial G}{\partial N_i} = \sum_{j=1}^n \frac{\partial G}{\partial x_j} \frac{\partial x_j}{\partial N_i} \quad \text{wobei} \quad (50)$$

$$\frac{\partial x_j}{\partial N_i} = \frac{\partial}{\partial N_i} \left( \frac{N_j}{N_1 + N_2 + \dots + N_n} \right) = \frac{\delta_{ij}}{N} - \frac{N_j}{N^2} = \frac{\delta_{ij} - x_j}{N} \quad (51)$$

und somit der Ausdruck in Gl. (49).  $\delta_{ij}$  bezeichnet das Kronecker-Delta. Der Ausdruck in Gl. (49) gilt wohlgermerkt für eine beliebige Funktion  $G(x_1, x_2, \dots, x_n)$ , sie muß hierfür aber nicht unbedingt die Form wie in (48) haben.

Um thermodynamisch konsistent zu sein, müssen die chemischen Potentiale und somit auch die Funktion  $G$  folgende Bedingungen erfüllen [Zeleznik, 1983]:

$$G(x_1, x_2, \dots, x_n) = \sum_{j=1}^n x_j \mu_j(x_1, x_2, \dots, x_n) \quad (\text{Homogenität}) \quad (52)$$

$$\frac{\partial \mu_j}{\partial N_i} = \frac{\partial^2 G}{\partial N_i \partial N_j} = \frac{\partial^2 G}{\partial N_j \partial N_i} = \frac{\partial \mu_i}{\partial N_j} \quad (\text{Integrabilitätsbedingung}) \quad (53)$$

**$G$  und  $\mu$  für den ideal verdünnten Bereich.** Zunächst soll  $G$  nur für Situationen betrachtet werden, in denen eine Komponente vorherrscht und die restlichen nur in kleinen Spuren vorhanden sind. Dabei spielt es keine Rolle, um welche Komponenten es sich im einzelnen handelt. Für die Konstruktion geeigneter chemischer Potentiale in einer solchen Situation (z.B.: stark verdünnte Schwefel- und Salpetersäure in Wasser, mit  $x(\text{H}_2\text{O}) \approx 1$ ,  $x(\text{H}_2\text{SO}_4) \ll 1$  und  $x(\text{HNO}_3) \ll 1$ ) geht man zunächst von empirischen Tatsachen aus.

Im einzelnen sind dies die Bedingungen  $\mu_j(\alpha) - \mu_j(\beta) = 0$  (Gleichheit der chemischen Potentiale der Komponente  $j$  in den Phasen  $\alpha$  und  $\beta$ ) sowie das Raoult/Henry'sche Gesetz ( $x_{j,\alpha}^q = K_{j,\alpha\beta} x_{j,\beta}^q$ ). Hierbei ist  $K_{j,\alpha\beta}$  ein empirischer Faktor, und  $q$  ein beliebiger Exponent.  $K_{j,\alpha\beta}$  läßt sich auch schreiben als  $K_{j,\alpha\beta} = K_{j,\beta} / K_{j,\alpha}$ , sodaß sich das Raoult/Henry'sche Gesetz auch in der Form  $\ln(K_{j,\alpha} x_{j,\alpha}^q) - \ln(K_{j,\beta} x_{j,\beta}^q) = 0$  darstellen läßt. Zusammen mit der Bedingung  $\mu_j(\alpha) - \mu_j(\beta) = 0$  führt eine Zerlegung der Logarithmen zu

$$\mu_j(\alpha) + \epsilon_j [\ln(K_{j,\alpha}) + q \ln(x_{j,\alpha})] = \mu_j(\beta) + \epsilon_j [\ln(K_{j,\beta}) + q \ln(x_{j,\beta})] \quad (54)$$

Damit ist zunächst einmal bewiesen, daß sich das chemische Potential einer Komponente generell in der Form

$$\mu_j = \mu_{jk} + \varepsilon_{jk} \ln(x_j) \quad (55)$$

schreiben läßt. Hierbei steht  $j$  für eine beliebige der beteiligten Substanzen und  $k$  für das Lösungsmittel (z.B.  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $x_k \approx 1$ ). Die Koeffizienten  $\mu_{jk}$  und  $\varepsilon_{jk}$  sind ihrerseits Funktionen der intensiven Parameter  $T$  und  $p$ . Die in Gl. (55) gezeigte Form gilt aber nicht nur für jeden der Spurenstoffe, sondern auch für das Lösungsmittel  $k$  selbst: wegen  $x_k \approx 1$  folgt nämlich  $\ln(x_k) \approx 0$  und somit  $\mu_k \approx \mu_{kk} = G_{kk}$ . Für  $\varepsilon_{jk} = k_B T$  ergibt sich weiterhin die reguläre Form des chemischen Potentials,  $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln(x_i)$ . Der Fall  $\varepsilon_{jk} \neq k_B T$  tritt beispielweise dann auf, wenn man an relativen  $G$ - oder  $\mu$ -Funktionen interessiert ist, die sich etwa auf die chemischen Potentiale der reinen Substanzen bei 298,15 K beziehen.

Leider erfüllen die in Gl. (55) definierten chemischen Potentiale noch nicht die Integrabilitätsbedingung in Gl. (53). Wie man sieht, folgt mit Hilfe der Kettenregel (Gl. (51)) zunächst

$$N \left( \frac{\partial \mu_j}{\partial N_i} - \frac{\partial \mu_i}{\partial N_j} \right) = \varepsilon_{ik} - \varepsilon_{jk} \neq 0 \quad (56)$$

Durch Addition von Linearkombinationen der  $\varepsilon_{jk}$  lassen sie sich aber leicht in eine Form bringen, die mit der Integrabilitätsbedingung konsistent ist:

$$\mu_j = \mu_{jk} + \varepsilon_{jk} \ln(x_j) + \varepsilon_{jk} - \sum_{v=1}^n x_v \varepsilon_{vk} \quad (57)$$

Diese zusätzlichen Terme lassen sich physikalisch derart interpretieren, daß sich das chemische Potential einer Komponente durch die Anwesenheit weiterer Komponenten ändert. In der Praxis korrespondiert dies z.B. mit der Dampfdruckerniedrigung beim Hinzufügen weiterer Komponenten zur Lösung. Die dieser physikalischen Situation Rechnung tragende Gibbsenergie ergibt sich aufgrund der Homogenitätsbedingung nunmehr zu

$$G_k = \sum_{j=1}^n x_j \mu_j = \sum_{j=1}^n (\mu_{jk} + \epsilon_{jk} \ln(x_j)) x_j \quad (58)$$

Die in Gl. (57) auftretenden Zusatzterme heben sich bei der Darstellung von  $G$  in Gl. (58) gegenseitig auf. Andererseits ergibt sich Gl. (57) auch durch Kombination von Gl. (58) und Gl. (49). Summiert man jetzt noch über  $k$ , d.h. die "Lösungsmittel", so hat man eine Gibbs-energie, die das thermodynamische Verhalten für alle möglichen Fälle beschreibt, in denen eine der  $n$  Komponenten vorherrscht und die übrigen  $n-1$  nur in geringen Spuren vorhanden sind. Beim ternären System  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$  würde eine Summation über  $k$  die unmittelbare Umgebung der drei Ecken des ternären Diagramms, d.h.:  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{HNO}_3$  richtig beschreiben. Es ergibt sich

$$G = \sum_{k=1}^n x_k G_k = \sum_{k=1}^n \sum_{j=1}^n x_k x_j \mu_j = \sum_{k=1}^n \sum_{j=1}^n (\mu_{jk} + \epsilon_{jk} \ln(x_j)) x_j x_k \quad (59)$$

Das nach Gl. (49) gebildete chemische Potential der Komponente  $i$  sieht wegen der doppelten Summierung in Gl. (59) etwas komplizierter aus als zuvor in Gleichung (57):

$$\begin{aligned} \mu_i &= \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n \left[ \mu_{jk} x_j (2\delta_{ik} - x_k) + \epsilon_{jk} ((x_j \delta_{ik} + x_k \delta_{ij} - x_j x_k) \ln(x_j) + x_k (\delta_{ij} - x_j)) \right] \\ &= \mu_i^\infty + \sum_{k=1}^n \epsilon_{ik} x_k \ln(x_i) \end{aligned} \quad (60)$$

**Grenzbetrachtungen.** Bevor  $G$  auf den kompletten Molenbruchraum erweitert wird, seien noch einige Vergleiche mit üblichen thermodynamischen Definitionen im verdünnten Grenzfall angestellt, insbesondere soll die in Gl. (60) auftauchende Größe  $\mu_i^\infty$  etwas näher beleuchtet werden. Sie ergibt sich, wenn man im oberen Teil von Gl. (60) den Grenzübergang  $x_i \rightarrow \delta_{ip}$  durchführt. Da es sich im Gegensatz zum letzten Abschnitt um ein bestimmtes, festgehaltenes Lösungsmittel handelt, wird zur Unterscheidung der Index  $p$  statt  $k$  verwendet. Es er-

gibt sich  $\mu_i^\infty = \mu_{ip} + \mu_{pi} - \mu_{pp} + \varepsilon_{ip} - \varepsilon_{pp}$ . Für  $\mu_p^\infty$  bedeutet dies, daß wegen  $i = p$  nur  $\mu_{pp}$  übrigbleibt (s. oben), was der Gibbsenergie des reinen Lösungsmittels entspricht. Der oben angeführte reguläre Fall  $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln(\gamma x_i)$  und sein Referenzwert  $\mu_i^0$  ergeben sich genau dann, wenn  $\varepsilon = RT$  ist.

Die Bedeutung der Koeffizienten  $\varepsilon_{jk}$  sieht man folgendermaßen: Osmotische Koeffizienten werden normalerweise als Funktionen der chemischen Potentiale des Lösungsmittels definiert, d.h.:

$$\Phi_p = - \frac{x_p(\mu_p - \mu_p^*)}{RT \sum_{i \neq p} x_i} \quad (61)$$

Im ideal verdünnten Grenzfall ergibt sich aus Gl. (60) und (61):

$$\lim_{x_m \rightarrow \delta_{mp}} \Phi_p = \lim_{x_m \rightarrow \delta_{mp}} \frac{\Phi_p}{x_p} = - \lim_{x_m \rightarrow \delta_{mp}} \sum_{k=1}^n \frac{\varepsilon_{pk} x_k \ln(1 - \sum_{j \neq p} x_j)}{RT \sum_{i \neq p} x_i} \quad (62)$$

Weiterhin folgt wegen  $\ln(1+\alpha) \approx \alpha$  für  $\alpha \ll 1$ :

$$\Phi_p^\infty = \lim_{x_m \rightarrow \delta_{mp}} \Phi_p = \frac{\varepsilon_{pp}}{RT} \quad (63)$$

Man sieht, daß die Koeffizienten  $\varepsilon_{pp}$  als verallgemeinerte osmotische Koeffizienten der vorherrschenden Komponente angesehen werden können.

**Erweiterung auf den kompletten Molenbruchraum.** Bis zu diesem Punkt war  $G$  nur für den Fall definiert, daß eine Komponente vorherrscht und die übrigen nur in Spuren vorhanden sind. Die Parameter  $\mu_{jk}$  und  $\varepsilon_{jk}$  konnten solange als unabhängig von den Molenbrüchen angesehen werden. Um auch die Eigenschaften von  $G$  und  $\mu$  für beliebig gemischte Systeme realistisch wiedergeben zu können, machen wir für  $\mu_{jk}$  bzw.  $\varepsilon_{jk}$  eine Reihenentwicklung der Form



$$\mu_{jk}(x) = \sum_{l=1}^n \varphi^{(l)} \mu_{jk}^{(l)} \quad ; \quad \varepsilon_{jk}(x) = \sum_{l=1}^n \varphi^{(l)} \varepsilon_{jk}^{(l)} \quad (64)$$

Die in dieser Gleichung auftauchenden Größen  $\varphi^{(l)}$  sind Taylor-Entwicklungskoeffizienten einer Erzeugendenfunktion  $\Psi(z; x, n)$ , die von einer zusätzlichen Variablen  $z$  abhängt. Sie ist folgendermaßen definiert:

$$\Psi(z; x, n) = \prod_{k=1}^n (1 + x_k z) = \sum_{k=0}^n \varphi^{(k)}(x; n) z^k \quad (65)$$

$$\varphi^{(l)}(x; n) = \frac{1}{l!} \times \frac{d^l}{dz^l} \Psi(z; x, n) \Big|_{z=0} \quad (\text{Taylorentwicklung}) \quad (66)$$

Wegen  $\sum x_i = 1$  ist  $\varphi^{(0)} = \varphi^{(1)}$ , d.h. diese beiden Funktionen können gleichgesetzt werden. Insbesondere ergibt sich für ein ternäres System  $\varphi^{(2)} = x_1 x_2 + x_2 x_3 + x_3 x_1$  bzw.  $\varphi^{(3)} = x_1 x_2 x_3$ . Eine wichtige Eigenschaft der in Gl. (65) definierten Funktion ist, daß die Reihenentwicklung nach  $n$  Gliedern ( $n$  = Anzahl der Komponenten) abbricht. Dies kann man allein schon aus ihrer mathematischen Struktur sehen. Man beachte auch, daß im Grenzfall binärer Systeme (d.h.:  $x_3 = 0$ )  $\varphi^{(3)}$  verschwindet und  $\varphi^{(2)}$  sich zu  $x_1 x_2$  reduziert. Im ideal verdünnten Grenzfall (s. oben) verschwindet auch  $\varphi^{(2)}$ , und man gelangt wiederum zu den Relationen im letzten Abschnitt. Durch die oben dargelegte Reihenentwicklung der Koeffizienten  $\mu_{jk}$  und  $\varepsilon_{jk}$  ergibt sich der in Gl. (48) vorab gezeigte Ausdruck.

Abschließend soll noch hervorgehoben werden, daß für  $k \geq 2$  die Koeffizienten  $\mu_{iil}$  und  $\varepsilon_{iil}$  der Reinsubstanzen  $i$  ohne Beschränkung der Allgemeinheit Null gesetzt werden dürfen. Dies ist auch sinnvoll, da im Grenzfall  $x_i \rightarrow 1$  die Funktionen  $\varphi^{(2)}$ ,  $\varphi^{(3)}$  etc. verschwinden. Weiterhin folgt aus der Symmetrie der Ausdrücke in Gl. (48) bzw. (59), daß  $\mu_{jkl} = \mu_{kjl}$  ist.

## A2.3 Bestimmung von $G(T, x)$ für flüssige $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ -Gemische

### A2.3.1 Darstellung und Relationen

Für die Parametrisierung der Gibbsenergie des Systems  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$  wurde der Formalismus von *Zeleznik* [1983] herangezogen, dessen Herleitung bereits in Anhang 2.2 kurz wiedergegeben wurde. Sein Hauptvorteil liegt darin, daß er im Gegensatz zur Debye-Hückel-Näherung auch bei hohen  $\text{H}_2\text{SO}_4$ - und  $\text{HNO}_3$ -Konzentrationen eine thermodynamisch selbstkonsistente Parametrisierung der Daten ermöglicht.

Für die Indizierung ( $j, k$ ) der Parameter  $\mu_{jkl}$  und  $\varepsilon_{jkl}$  wurden die Zuordnungen 1 ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), 2 ( $\text{H}_2\text{O}$ ) und 3 ( $\text{HNO}_3$ ) getroffen. Der Index  $l$  hingegen nummeriert die unären, binären und ternären Entwicklungskoeffizienten der Funktionen  $\mu_{jk}(x)$  und  $\varepsilon_{jk}(x)$ , siehe Gl. (64) bis (66) in Anhang 2.2. Führt man in Gl. (60) und (61) den Grenzübergang  $x_j \rightarrow 1$  durch, so folgt zunächst, daß die Parameter  $\mu_{jj1}$  (chemische Potentiale der Reinkomponenten) bzw.  $\varepsilon_{jj1}$  (osmotische Koeffizienten im Grenzfall  $x_j \rightarrow 1$ ) für alle binären Randsysteme gleich sein müssen. Im Rahmen der Korrelation des Systems  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$  durch *Zeleznik* [1991] wurden die Funktionen  $\mu_{111}(T)$ ,  $\varepsilon_{111}(T)$ ,  $\mu_{221}(T)$  und  $\varepsilon_{221}(T)$  der flüssigen Phase bereits mit der erforderlichen Genauigkeit bestimmt. Die chemischen Potentiale der Reinkomponenten beruhen letztendlich auf den temperaturabhängigen Wärmekapazitäten von Wasser und Eis aus den Publikationen von *Osborne et al.* [1939] bzw. *Dickinson und Osborne* [1915] sowie von flüssiger und fester  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [*Rubin und Giaque*, 1952].

In die Korrelation des ternären Systems  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$  wurden verschiedene Literaturdaten einbezogen, die weiter unten detailliert vorgestellt werden. Zunächst einmal sollen jedoch die Beziehungen dieser Daten untereinander erläutert werden.

**Umrechnung von Aktivitäten in chemische Potentiale.** Häufig sind in der Literatur mittlere Aktivitätskoeffizienten ( $\gamma_{\pm}$ ) und osmotische Koeffizienten ( $\Phi$ ) tabelliert. Diese Größen müssen zunächst in chemische Potentiale ( $\mu$ ) umgerechnet werden. Der Begriff der Aktivität wurde ursprünglich definiert, um das an und für sich nur für verdünnte Lösungen gültige Massenwirkungsgesetz auch für höhere Konzentrationen anwenden zu können. Das Massenwirkungsgesetz ist eine unmittelbare Folge der Gleichgewichtsbedingung  $dG = \sum_i \mu_i dN_i = 0$  und hat für eine einbasige Säure (HA) die Form

$$\ln K_{\text{diss}} = -\frac{G_0}{RT} = \ln \left( \frac{a(\text{A}^-) a(\text{H}_3\text{O}^+)}{a(\text{HA}) a(\text{H}_2\text{O})} \right) \quad (67)$$

Für die chemischen Potentiale der Komponenten kann Gl. (55) in Anhang 2.2 verwendet werden, wenn man im logarithmischen Term den Molenbruch  $x_i$  durch die Aktivität  $a_i = \gamma_i x_i$  ersetzt. Sodann ergibt sich  $\mu_i(T, p, x_i) = \mu_i^0(T, p) + RT \ln(\gamma_i x_i)$ . Weiterhin sind  $K_{\text{diss}}$  und  $G_0(T, p) = \sum_i \mu_i^0 x_i$  die Dissoziationskonstante von HA bzw. der  $x$ -unabhängige Teil von  $G$ . Aufgrund der Ladungsneutralität sind die Molenbrüche und chemischen Potentiale der beteiligten Komponenten jedoch nicht unabhängig voneinander, sondern es gilt

$$x(\text{A}^-) = x(\text{H}_3\text{O}^+) = \gamma_{\pm} x(\text{HA}) \quad (68)$$

Hierbei ist es üblich, für die Ionen ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{A}^-$ ) einen mittleren Aktivitätskoeffizienten ( $\gamma_{\pm}$ ) zu definieren. Dieser ist auf  $\gamma(\text{HA})$  normiert und hat für eine einbasige Säure folgende Form:

$$\gamma_{\pm} \equiv \sqrt{\frac{\gamma(\text{H}_3\text{O}^+) x(\text{H}_3\text{O}^+) \gamma(\text{A}^-) x(\text{A}^-)}{x(\text{HA})^3 \gamma(\text{HA})}} \quad (69)$$

Mit dieser Definition folgt aus Gl. (67) zunächst, daß  $\mu(\text{HA})$  eliminiert wird und die chemischen Potentiale von  $\text{H}_3\text{O}^+$  und  $\text{HA}^-$  jeweils in die Form  $\mu = \mu^0 + RT \ln(\gamma_{\pm} x)$  übergehen. Da wegen Gl. (68) jedoch auch die chemischen Potentiale voneinander abhängen, liefert ein Koeffizientenvergleich mit Gl. (67) schließlich

$$\mu^{\text{rel}}(\text{HA}) = 2RT \ln(\gamma_{\pm} x(\text{HA})) \quad (70)$$

Die Aktivität von  $\text{H}_2\text{O}$  hingegen läßt sich nach Gl. (61) in Anhang 2.2 durch den osmotischen

Koeffizienten  $\Phi(\text{H}_2\text{O})$  ausdrücken, der mit dem chemischen Potential folgendermaßen verknüpft ist:

$$\mu^{\text{rel}}(\text{H}_2\text{O}) = -2 \Phi(\text{H}_2\text{O}) \frac{x(\text{HA})}{x(\text{H}_2\text{O})} \quad (71)$$

Hierbei resultiert der Faktor 2 daraus, daß bei der Definition des osmotischen Koeffizienten  $x(\text{H}_3\text{O}^+)$  und  $x(\text{A}^-)$  als getrennte Variablen betrachtet wurden.

**Umrechnung von partiellen in integrale Größen.** Da allein die Gibbsenergie alle thermodynamischen Eigenschaften des Systems  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$  enthält, müssen die zur Verfügung stehenden partiellen Größen (z.B. chemische Potentiale von  $\text{H}_2\text{O}$ ) entsprechend umgerechnet werden. Wie man aus Gl. (49) in Anhang 2.2 leicht sieht, kann die Gibbsenergie für ein binäres System als Lösung einer inhomogenen, linearen Differentialgleichung erster Ordnung mit  $\mu(\text{H}_2\text{O})$  als rechter Seite aufgefaßt werden. Wegen  $x_1 + x_2 = 1$  kommt man mit nur einer Variablen aus und es gilt:

$$G - x \frac{\partial G}{\partial x} = \mu(\text{H}_2\text{O}) \Rightarrow G = -x \left( \int \frac{\mu(\text{H}_2\text{O})}{x^2} dx + q \right) \quad (72)$$

An dieser Stelle sei hervorgehoben, daß Lösungen von Gl. (72) nur bis auf eine Konstante  $q$  festgelegt sind. Bei letzterer handelt es sich im Grunde genommen um das chemische Potential der zweiten Komponente (z.B.  $\text{HNO}_3$ ) im Reinzustand. Sofern chemische Potentiale  $\mu(x)$  nur für eine der Komponenten sowie einen kleinen Bereich der Molenbruchskala zur Verfügung stehen, läßt sich  $q$  innerhalb gewisser Grenzen variieren. Dies könnte insbesondere dann erforderlich sein, wenn der Verlauf der Funktion  $G(x)$  mit Daten bei anderen Temperaturen in Konsistenz gebracht werden muß. Bei der Variation von  $q$  ist jedoch zu beachten, daß sie im Prinzip nur für Bereiche erlaubt ist, in denen die Konzentration der zweiten Komponente klein ist. Analoge Beziehungen wie in Gl. (72) gelten übrigens auch zwischen der Mischungsenthalpie ( $H^{\text{mix}}$ ) und der integralen Verdünnungsenthalpie ( $H_i^{\text{Verd}}$ ) sowie zwischen ( $H_i^{\text{Verd}}$ ) und der differentiellen Verdünnungsenthalpie ( $H_d^{\text{Verd}}$ ) [Schäfer, 1968].

**Temperaturabhängigkeit der Größen  $G$  und  $H^{\text{mix}}$ .** Zur Parametrisierung der Funktion  $C_p(T)$  wurde in dieser Arbeit ein quadratischer Ansatz gewählt. Dieser beruht auf der Annahme, daß die isobare Wärmekapazität von Mischungen die gleiche formale Temperaturabhängigkeit aufweisen soll wie diejenige der Reinsubstanzen [Zeleznik, 1991]. Es ist

$$C_p(T, x) = -2c(x)T - 6d(x)T^2 - e(x) \quad (73)$$

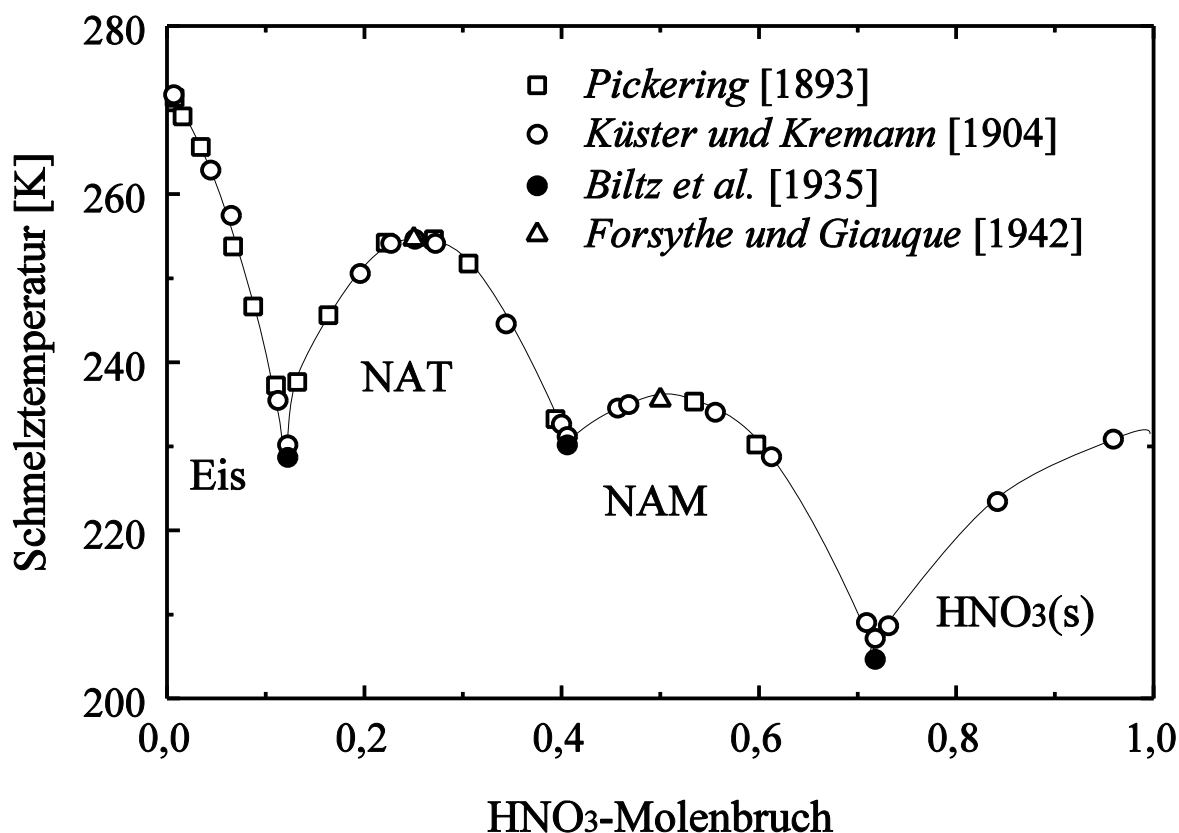
Wegen der in Abschnitt 2.6.2 beschriebenen thermodynamischen Relationen  $C_p = -T(\partial^2 G / \partial T^2)_p$  bzw.  $C_p = (\partial H / \partial T)_p$  sind die Größen  $G(T)$  und  $H^{\text{mix}}(T)$  eindeutig festgelegt und es folgt:

$$H^{\text{mix}}(T, x) = a(x) - c(x)T^2 - 2d(x)T^3 - e(x)T \quad (74)$$

$$G(T, x) = a(x) + b(x)T + c(x)T^2 + d(x)T^3 + e(x)T \ln(T) \quad (75)$$

Aus Gl. (73) bis (75) ergibt sich ferner, daß auch partielle Größen wie chemische Potentiale und integrale Verdünnungsenthalpien die gleiche Temperaturabhängigkeit aufweisen wie  $G$  bzw.  $H^{\text{mix}}$ .

**Anpassungen an Nebenbedingungen.** Phasengleichgewichte ermöglichen bei festgehaltenem  $T$  eine sichere Bestimmung von  $G_{\text{flüssig}}(x)$  selbst für Bereiche, für die keine direkten Daten publiziert sind. Sobald nämlich die thermodynamischen Funktionen einer oder mehrerer fester Reinkomponenten bekannt sind, ergeben sich bei bekanntem Verlauf der jeweiligen Schmelzkurven  $T_{\text{gefrier}}(x)$  sowie unter Ausnutzung der Gleichgewichtsbedingung  $\mu_{\text{fest}} = \mu_{\text{flüssig}}$  (siehe Gl. (26) in Abschnitt 2.6) bereits wichtige Einschränkungen zum Verlauf der Funktion  $G_{\text{flüssig}}(x)$ . Insbesondere sieht man auch, daß bei binären Festphasen allein die Kenntnis der Schmelztemperatur ausreicht. Als Beispiel wird in Abb. 33 das Phasendiagramm des Systems  $\text{H}_2\text{O}/\text{HNO}_3$  gezeigt.



**Abb. 33** Phasendiagramm des Systems  $\text{H}_2\text{O}/\text{HNO}_3$  nach *Pickering* [1893], *Küster und Kremann* [1904], *Biltz et al.* [1935] bzw. *Forsythe und Giaque* [1942]. Die Abkürzungen NAM und NAT stehen für das Monohydrat der Salpetersäure bzw. das Trihydrat.

Bei hohen Temperaturen lassen sich andererseits Siedegleichgewichte heranziehen. Eine aus mehreren Komponenten zusammengesetzte Flüssigkeit siedet, sobald die Summe der Dampfdrücke dem Umgebungsdruck entspricht. Da die chemischen Potentiale und Dampfdrücke durch Gl. (25) in Abschnitt 2.6 miteinander verknüpft sind, stellen Siedegleichgewichte ein weiteres wichtiges Prüfkriterium für die Richtigkeit eines  $G$ - oder  $\mu$ -Datenfeldes dar.

#### A2.3.2 Das binäre Randsystem $\text{H}_2\text{O}/\text{HNO}_3$

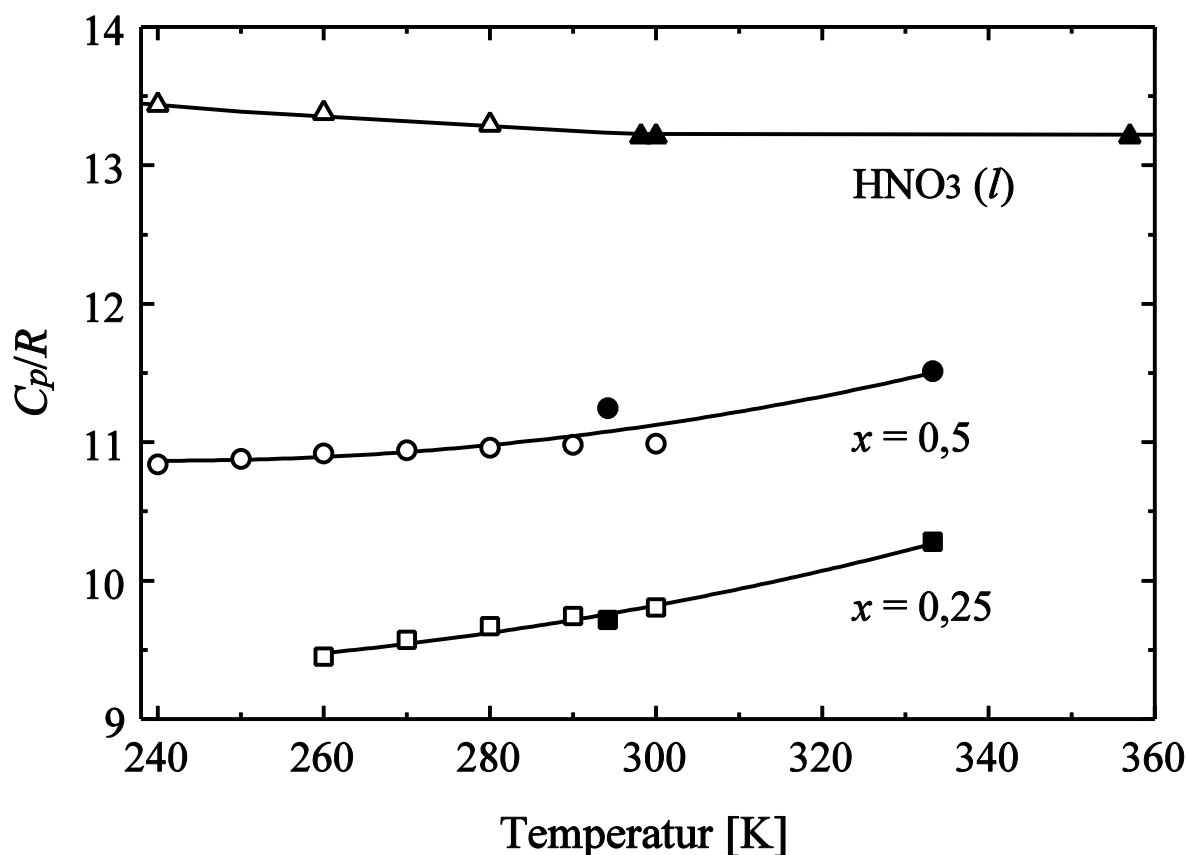
Aufgrund der relativ großen Datenmenge wurde zunächst das binäre Randsystem  $\text{H}_2\text{O}/\text{HNO}_3$  korreliert. Dies hat den Vorteil, daß bei der Korrelation des Randsystems  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$  bzw. des ternären Bereichs die Anzahl der zu bestimmenden Parameter bereits deutlich reduziert ist. Im

**Tabelle A.3** Zusammenstellung der verwendeten Literaturdaten mit Geltungsbereich und Anzahl der Datenpunkte für das Randsystem  $\text{H}_2\text{O}/\text{HNO}_3$ .

Größe	Geltungsbereich der Daten		Anzahl	Autoren
$C_p$	$x = 0,25$	$15 \text{ K} \leq T \leq 298,15 \text{ K}$	54	<i>Forsythe und Giauque</i> [1942]
$C_p$	$x = 0,5$	$15 \text{ K} \leq T \leq 298,15 \text{ K}$	48	<i>Forsythe und Giauque</i> [1942]
$C_p$	$x = 1$	$15 \text{ K} \leq T \leq 298,15 \text{ K}$	53	<i>Forsythe und Giauque</i> [1942]
$C_p$	$x = 1$	$298,15 \text{ K} \leq T \leq 357 \text{ K}$	3	<i>Glushko und Medvedev</i> [1968] <i>Wagman et al.</i> [1982]
$C_p$	$0 < x \leq 0,618$	$T = 333,26 \text{ K}$	10	<i>Gmelin</i> , Bd. N [1936]
$C_p$	$0 < x \leq 0,93$	$T = 294,15 \text{ K}$	16	<i>Mischtschenko und Ponomareva</i> [1952]
$T_{\text{gefrier}}$	$0 \leq x \leq 1$	$204 \text{ K} < T < 273,15 \text{ K}$	13	<i>Pickering</i> [1893]
$T_{\text{gefrier}}$	$0 \leq x \leq 1$	$204 \text{ K} < T < 273,15 \text{ K}$	20	<i>Küster und Kremann</i> [1904]
$T_{\text{gefrier}}$	Eutektische Punkte		3	<i>Biltz et al.</i> [1935]
$T_{\text{gefrier}}$	$x = 0,25; 0,5; 1$		3	<i>Forsythe und Giauque</i> [1942]
$T_{\text{siede}}$	$0 < x < 1$	$T > 357 \text{ K}$	14	<i>Berl und Samtleben</i> [1922]
$\Phi(\text{H}_2\text{O})$	$0 \leq x \leq 0,34$	$T = 298,15 \text{ K}$	51	<i>Hamer und Wu</i> [1972]
$\gamma_{\pm}(\text{HNO}_3)$	$0 \leq x \leq 0,34$	$T = 298,15 \text{ K}$	51	<i>Hamer und Wu</i> [1972]
$H_d^{\text{verd}}$	$0 \leq x \leq 0,5$	$T = 298,15 \text{ K}$	71	<i>Parker</i> [1965]
$H_d^{\text{verd}}$	$0,3 \leq x \leq 0,72$	$T = 293,15 \text{ K}$	5	<i>Beggerow</i> [1968]
$p^0$	$x = 0,25; 0,4$	$223 \text{ K} < T < 270 \text{ K}$	49	<i>Hanson und Mauersberger</i> [1988]
$p^0$	$0 < x \leq 0,72$	$273,15 \text{ K} < T < 398,15 \text{ K}$	572	<i>Taylor</i> [1925]

Hinblick auf eine bessere Lesbarkeit wird  $x(\text{HNO}_3)$  im ganzen Abschnitt A2.3.2 mit  $x$  abgekürzt.

**A2.3.2.1 Wichtung und Aufbereitung der Literaturdaten.** Für den angestrebten Geltungsbereich ( $200 \text{ K} \leq T \leq 400 \text{ K}$ ) wurden die in Tabelle A.3 aufgelisteten Daten verwendet. Insgesamt handelt es sich hierbei um etwa 1030 einzelne Datenpunkte. Höchste Priorität wurde den Wärmekapazitäten sowie den Gefrier- und Siedetemperaturen eingeräumt, da es sich hierbei



**Abb. 34** Wärmekapazitäten nach *Forsythe und Giauque* [1942] für flüssige  $\text{HNO}_3$  bzw.  $\text{H}_2\text{O}/\text{HNO}_3$ -Mischungen mit  $x = 0,25$  und  $x = 0,50$ . Die ausgefüllten Symbole zeigen Werte aus anderen Quellen (siehe Tabelle A.3).

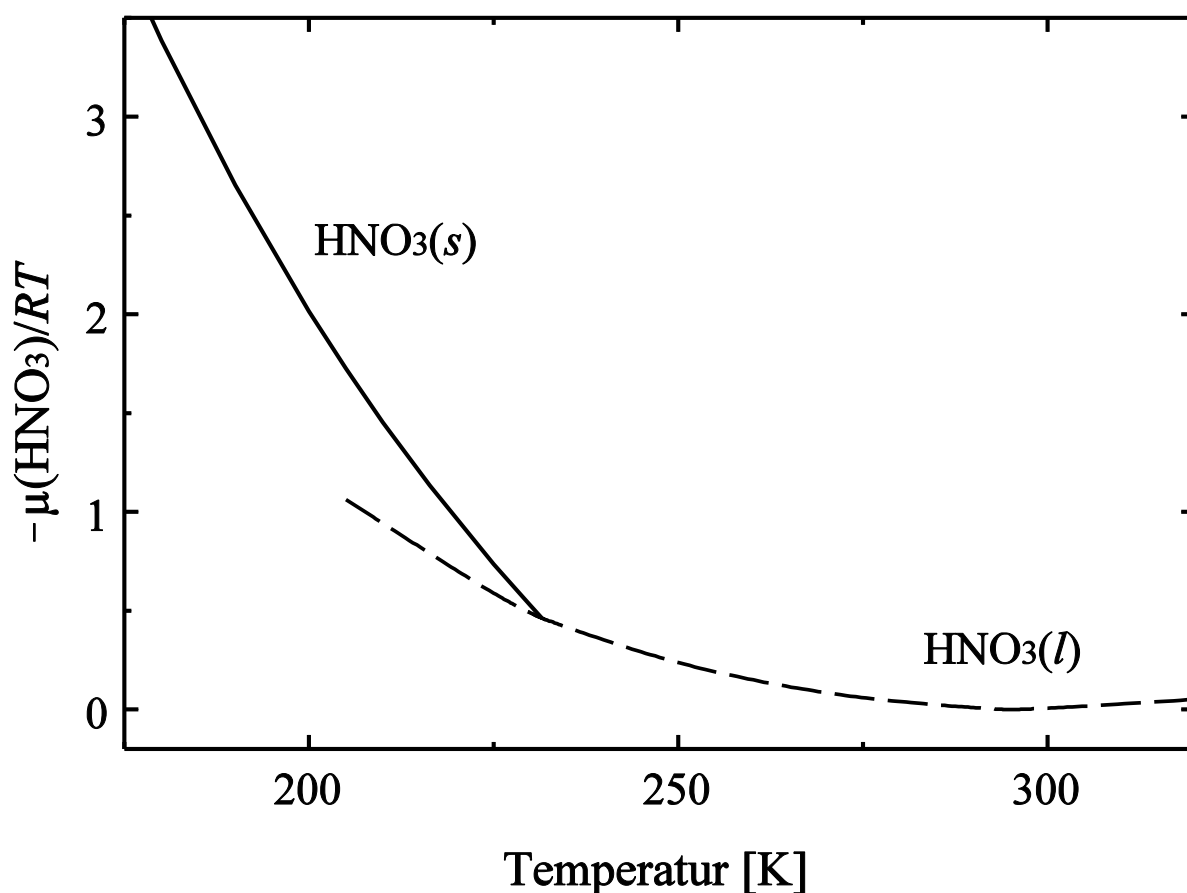
um Größen handelt, die von experimentellen Artefakten kaum gestört werden. Auch liegen ihre Fehler durchweg unterhalb von  $\pm 1\%$  bzw.  $\pm 0,1$  K [*Forsythe und Giauque*, 1942; *Zeleznik*, 1991]. Eine besondere Bedeutung kommt daher den in Abb. 34 gezeigten  $C_p$ -Daten von *Forsythe und Giauque* [1942] zu, da sie die Temperaturabhängigkeit der gesamten Korrelation des Randsystems  $\text{H}_2\text{O}/\text{HNO}_3$  bereits sehr genau vorgeben. Die Datenpunkte der Gefrier-temperaturen wurden bereits in Abb. 33 dargestellt.

Die Aktivitäten und osmotische Koeffizienten von *Hamer und Wu* [1972] basieren auf EMK-Messungen in galvanischen Zellen. Während diese für verdünnte Lösungen ( $x \leq 0,2$ ) als sehr zuverlässig gelten, können bei konzentrierteren Lösungen größere systematische Fehler auftreten. Durch *Rard und Clegg* [1995] konnte nämlich gezeigt werden, daß galvanische Zellen



bei höheren Konzentrationen nicht mehr vollständig reversibel sind. Daher wurden die Aktivitäten und osmotischen Koeffizienten nur für  $x < 0,2$  voll berücksichtigt.

Die größten Fehler (bis zu 15%) weisen häufig Dampfdruckdaten auf. Daher wurden z.B. in der Korrelation des Systems  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$  [Zeleznik, 1991] Dampfdrücke nicht berücksichtigt. In dieser Arbeit hingegen wurden sie mit einbezogen, sofern sie nicht im Widerspruch zu anderen Daten standen. Mit Hilfe von Gl. (25) wurden die publizierten Dampfdrücke zunächst in chemische Potentiale umgerechnet. Wegen  $\ln(1 \pm \alpha) \approx \pm \alpha$  für  $|\alpha| \ll 1$  transformieren sich die durch *Hanson und Mauersberger* [1988] selbst angegebenen prozentualen Fehler in additive Schwankungen, d.h. für  $\Delta p^0 = \pm 3\%$  ergäbe sich dann  $\mu/RT \rightarrow \mu/RT \pm 0,03$ . Lediglich für die  $\text{HNO}_3$ -Dampfdrücke bei  $x = 0,25$  wurde durch *Hanson und Mauersberger* [1988] eine größere Fehlerbreite von  $\pm 7\%$  angegeben.



**Abb. 35** Chemisches Potential von flüssiger und fester Salpetersäure. Es wurden die üblichen Nebenbedingungen  $\mu(298,15 \text{ K}) = 0$  und  $H(298,15 \text{ K}) = 0$  benutzt.

**Tabelle A.4** Zusammenstellung der Funktionen  $\mu_{jil}(T)$  und  $\varepsilon_{jil}(T)$  der Reinkomponenten  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $j = 1$ ),  $\text{H}_2\text{O}$  ( $j = 2$ ) und  $\text{HNO}_3$  ( $j = 3$ ) im flüssigen Zustand. Die Parameter  $\mu_{111}$ ,  $\varepsilon_{111}$ ,  $\mu_{221}$  und  $\varepsilon_{221}$  wurden aus der Publikation von Zeleznik [1991] übernommen. Ferner gilt  $\mu_{jj2} = \varepsilon_{jj2} = \mu_{jj3} = \varepsilon_{jj3} = 0$ .

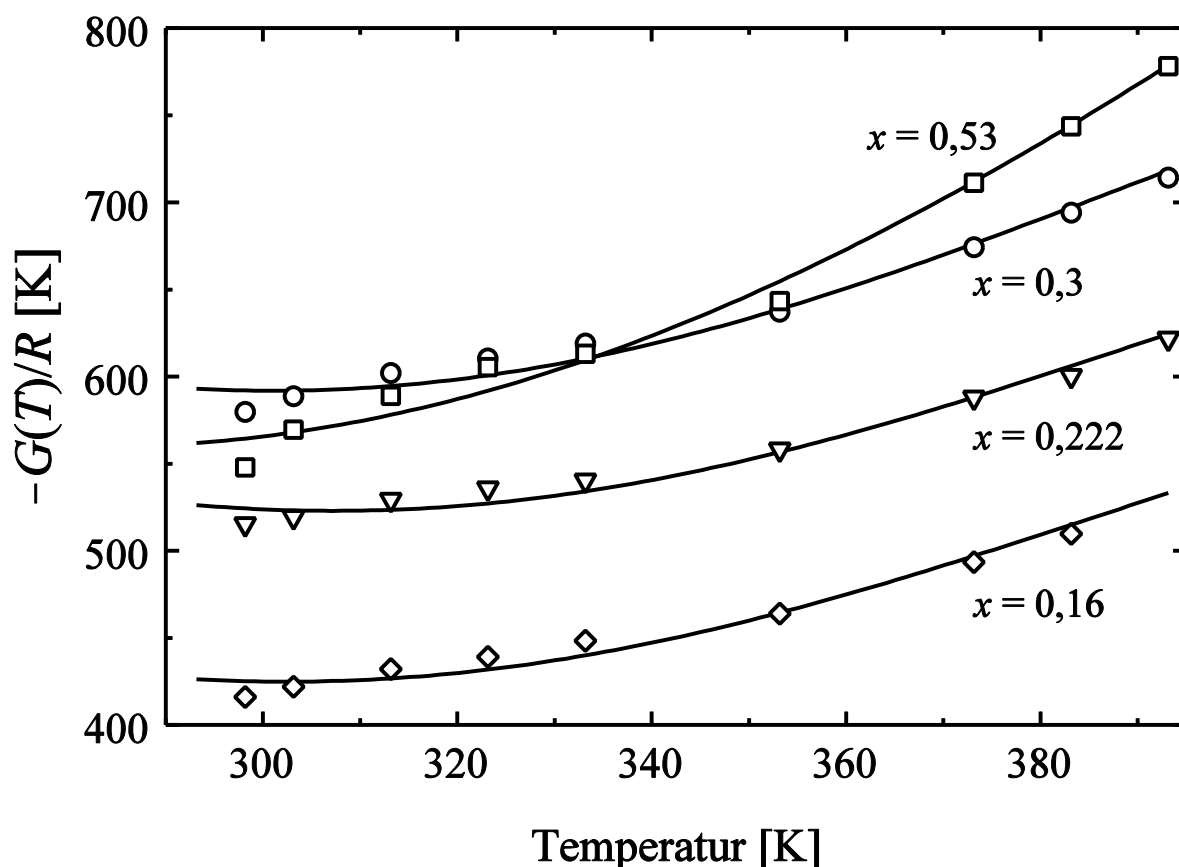
Basis	$-\mu_{111}/RT$	$-\mu_{221}/RT$	$-\mu_{331}/RT$
1	$-2,3524503387 \times 10^1$	$-8,0148810074 \times 10^1$	$-1,0413761000 \times 10^2$
$T$	$4,0688944984 \times 10^{-2}$	$-1,0294289100 \times 10^1$	$-8,8231000000 \times 10^{-3}$
$T^2$	$-1,5136936291 \times 10^{-5}$	$2,1629700000 \times 10^{-1}$	$4,3671666670 \times 10^{-6}$
$T^{-1}$	$2,9614444502 \times 10^3$	$6,9513518183 \times 10^4$	$4,2653250504 \times 10^3$
$\ln(T)$	$4,9247697366 \times 10^{-1}$	$3,0708039258 \times 10^3$	$1,6160152800 \times 10^1$
Basis	$-\varepsilon_{111}/RT$	$-\varepsilon_{221}/RT$	$-\varepsilon_{331}/RT$
1	$2,8873166330 \times 10^3$	$2,3247639940 \times 10^3$	$-5,1845979883 \times 10^4$
$T$	$-3,3260245775 \times 10^0$	$-1,4162692132 \times 10^{-1}$	$-3,3888990470 \times 10^1$
$T^2$	$-2,8204728330 \times 10^{-3}$	$-6,2676056288 \times 10^{-3}$	$1,1974300000 \times 10^{-2}$
$T^{-1}$	$-5,2821611235 \times 10^5$	$-4,5059068796 \times 10^5$	$6,0103278477 \times 10^5$
$\ln(T)$	$6,8699743564 \times 10^{-1}$	$-6,1233947274 \times 10^1$	$1,0309365230 \times 10^4$

**A2.3.2.2 Erste Korrelationsstufe bezüglich  $T$  und  $x(\text{HNO}_3)$ .** Aus den in Tabelle A.3 aufgelisteten Datenpunkten zur Wärmekapazität der reinen  $\text{HNO}_3$  wurde nach Gl. (73) zunächst die Funktion  $C_p(T)$  ermittelt. Hierdurch sind die Parameter  $c$ ,  $d$  und  $e$  bereits eindeutig festgelegt. Zur Parametrisierung des relativen chemischen Potentials bzw. der Enthalpie der reinen, flüssigen Salpetersäure mußten daher lediglich noch die Parameter  $a$  und  $b$  bestimmt werden. Mit Hilfe der üblichen Nebenbedingungen bei  $T = 298,15$  K, d.h.  $\mu(\text{HNO}_3) = 0$  bzw.  $H(\text{HNO}_3) = 0$  [Zeleznik, 1991], lassen sie sich durch  $c$ ,  $d$  und  $e$  ausdrücken. Das Resultat ist in Tabelle A.4 (siehe  $\mu_{331}$ ) aufgelistet bzw. in Abb. 35 graphisch aufgetragen.

Auch für  $x < 1$  wurde Gl. (75) benutzt, um die verfügbaren bzw. aus den Rohdaten berechneten Gibbsenergien unter Einhaltung der ebenfalls vorhandenen Wärmekapazitäten als Nebenbedingungen auszugleichen. Für  $x > 0,34$  konnten auf diese Weise noch Datenpunkte für  $G(298,15 \text{ K})$  bestimmt werden. Die so erhaltenen Daten wurden im Hinblick auf eine Bestimmung der kompletten  $G$ -Isothermen für  $298,15 \text{ K}$  für eine zunächst noch grobe Eingrenzung der Konstanten  $q$  in Gl. (72) herangezogen. Letztere wurde solange variiert, bis eine Ausgleichsrechnung der  $G$ -Isothermen mit Gl. (48) in Anhang 2.2 zu einer minimalen Standardabweichung

und einer optimalen Wiedergabe ( $\pm 1,5\%$ ) der osmotischen Koeffizienten nach *Hamer und Wu* [1972] auch für  $0,2 < x < 0,34$  führte.

Die unter Berücksichtigung der Wärmekapazitäten durchgeführten Ausgleichsrechnungen bezüglich Gl. (75) haben gezeigt, daß zumindest für  $T < 350$  K die aus den Dampfdrücken von *Taylor* [1925] berechneten Gibbsenergien offensichtlich falsch sind. Dies erkennt man hauptsächlich an einer Umkehrung der Krümmung in diesem Bereich, was nach Abschnitt 2.6.2 gleichbedeutend mit  $C_p < 0$  wäre. In Abb. 36 ist diese Situation aufgetragen. Zudem erfüllen die Daten von *Taylor* [1925] nicht die Gibbs-Duhem-Relation [*Forsythe und Giauque*, 1942]. Aus diesen Gründen wurden sie zunächst für  $T < 350$  K nicht weiter berücksichtigt. Für 353,15 und 373,15 K hingegen wurde die Funktion  $G(x)$  zunächst aus den vorliegenden Rohdaten [*Taylor*, 1925] ermittelt. Hierbei wurden für die durch keinerlei direkte Daten abgedeckten Konzentra-



**Abb. 36** Die aus den durch *Taylor* [1925] publizierten Dampfdrücken von  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{HNO}_3$  berechneten Gibbsenergien zeigen zumindest für  $T < 350$  K ein qualitativ falsches Krümmungsverhalten, d.h.  $C_p < 0$ . Dies sieht man aus einem Vergleich mit Ausgleichsrechnungen, in denen  $C_p$ -Daten berücksichtigt wurden.

tionsbereiche  $0 < x < 0,066$  bzw.  $0,72 < x < 1$  Werte angenommen derart, daß ein anschließender Ausgleich bezüglich  $x$  zu realistischen Kurvenverläufen führte.

Anschließend wurden mit Hilfe der  $H^{\text{mix}}$ - und  $C_p$ -Daten die für  $298,15 \text{ K} \leq T \leq 373,15 \text{ K}$  nunmehr bekannten Gibbsenergien zunächst bis 225 K extrapoliert und weitere Isothermen bei 225, 230, 232 und 250 K zusammengestellt. Hierbei zeigte sich, daß die aus den Dampfdrücken von *Hanson und Mauersberger* [1988] berechneten chemischen Potentiale mit  $\Delta\mu = \pm 0,05$  bereits recht gut reproduziert wurden.

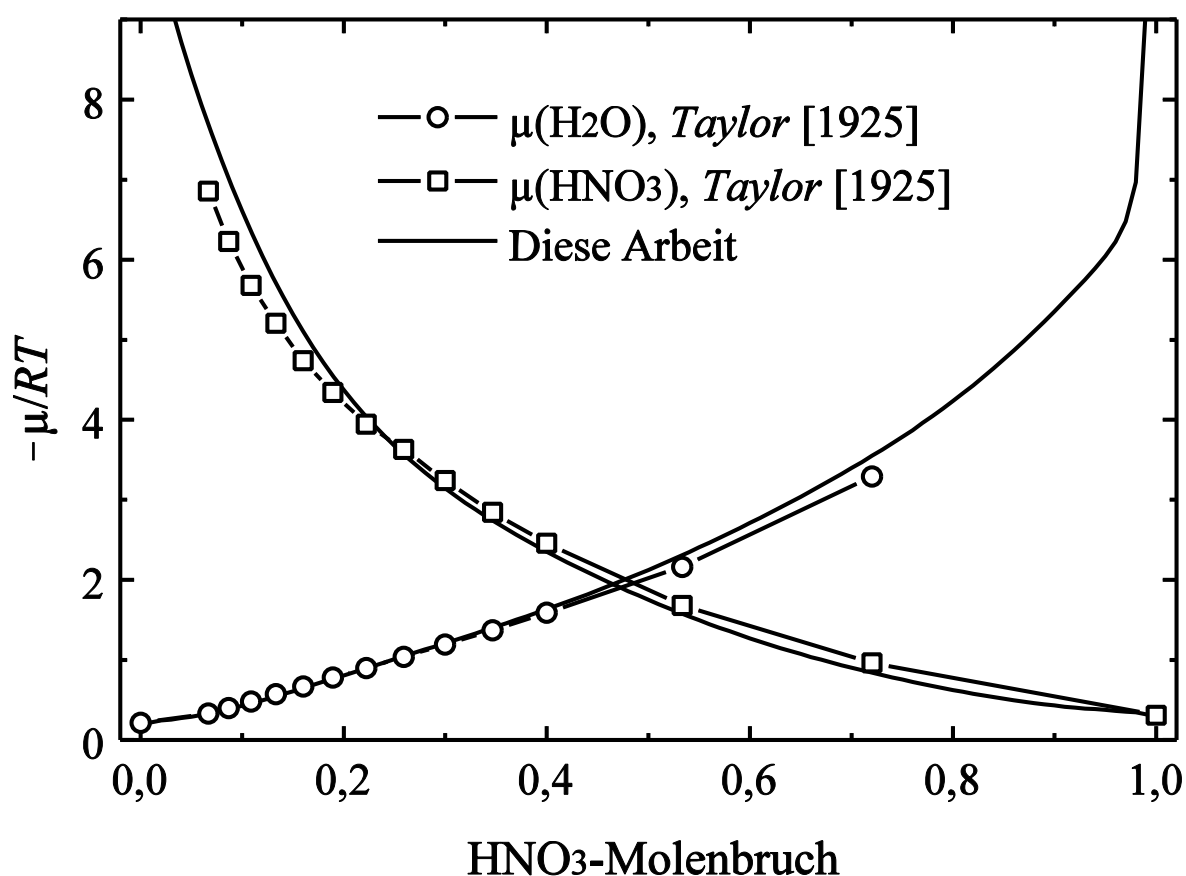
Die Wahl der o.g. Temperaturen erfolgte im Hinblick auf Anpassungen an die chemischen Potentiale der diversen Festphasen. Nach dem Phasendiagramm des Systems  $\text{H}_2\text{O}/\text{HNO}_3$  schneidet die Isotherme  $G(250 \text{ K})$  die Schmelzkurven von Eis und NAT. Für  $T = 232 \text{ K}$  kommt noch NAM hinzu. Da die Isotherme bei 232 K bis auf  $\text{HNO}_3(s)$  alle Festphasen schneidet, ermöglicht sie, obwohl die Dampfdrücke von *Hanson und Mauersberger* [1988] bei  $x = 0,25$  und  $x = 0,4$  die einzigen direkten Stützpunkte sind, nach Gl. (26) eine hinreichend genaue Bestimmung der  $x$ -Abhängigkeit von  $G$ . Immerhin decken die aus den Anpassungen an die chemischen Potentiale von NAT bzw. NAM erwachsenden Nebenbedingungen zum Verlauf von  $G$  den Bereich  $0,12 < x < 0,59$  ab. Die derart gewonnene Information diente einer weiteren Korrektur der von höheren Temperaturen extrapolierten  $G$ -Daten im Bereich  $0,066 \leq x \leq 0,533$ .

Eine Anpassung an die Schmelzkurve der festen Salpetersäure ( $x = 0,865$  und  $0,943$ ) wird schließlich durch die Isothermen  $G(225 \text{ K})$  bzw.  $G(230 \text{ K})$  ermöglicht, die für  $x \leq 0,72$  aufgrund der Daten von *Hanson und Mauersberger* [1988] und insbesondere wegen des Verlaufs von  $G(232 \text{ K})$  bereits recht gut bestimmt sind. Die angenommenen Datenpunkte im Bereich  $0,72 < x < 1$  wurden so lange variiert, bis die Bedingung  $\mu(\text{HNO}_3, l) = \mu(\text{HNO}_3, s)$  erfüllt war. Hierdurch ergaben sich Änderungen im Verlauf der Isothermen  $G(225 \text{ K})$  auch für  $x < 0,72$ . Aufgrund der Verknüpfung bezüglich der  $T$ -Abhängigkeit ( $C_p$ ,  $H^{\text{mix}}$ ) hat letzteres auch Auswirkungen auf die gesamte Korrelation. Insgesamt gesehen ist nunmehr der grobe Verlauf der Gibbsenergien für  $225 \text{ K} \leq T \leq 373,15 \text{ K}$  bekannt.

**A2.3.2.3 Zweite Korrelationsstufe: Extrapolation bis 205 K bzw. 394 K.** Obwohl für den Molenbruchbereich  $x \geq 0,72$  keine direkten Daten zur Verfügung standen, läßt er sich unter Ausnutzung der oben genannten thermodynamischen Relationen rekonstruieren. Zunächst wurden die mit Hilfe der bei 225 und 230 K durchgeführten Anpassungen an  $\text{HNO}_3(s)$  ermittel-

ten Datenpunkte um  $x = 0,865$  bzw.  $x = 0,943$  zusammen mit  $C_p$  dazu herangezogen, die bei höheren Temperaturen zunächst nur angenommenen Datenpunkte zu korrigieren. Anschließend wurden die Isothermen  $G(353,15\text{ K})$  und  $G(373,15\text{ K})$  mit Hilfe von Gl. (48) derart gerichtet, daß die aus den Dampfdrücken von *Taylor* [1925] berechneten chemischen Potentiale von  $\text{H}_2\text{O}$  (für  $x < 0,5$ ) bzw.  $\text{HNO}_3$  (für  $x > 0,5$ ) optimal reproduziert wurden. Hierbei zeigte sich allerdings, daß eine Wiedergabe des Siedegleichgewichts bei  $T = 372,15\text{ K}$  und  $x = 0,72$  [*Berl und Samtleben*, 1922] in diesem Fall nicht möglich war. Der relative Fehler lag hier bei 10%, siehe Abb. 37. Aufgrund der größeren Zuverlässigkeit der Siedepunktanpassungen führte dies letztendlich zu der Entscheidung, die Daten von *Taylor* [1925] generell nicht weiter zu berücksichtigen.

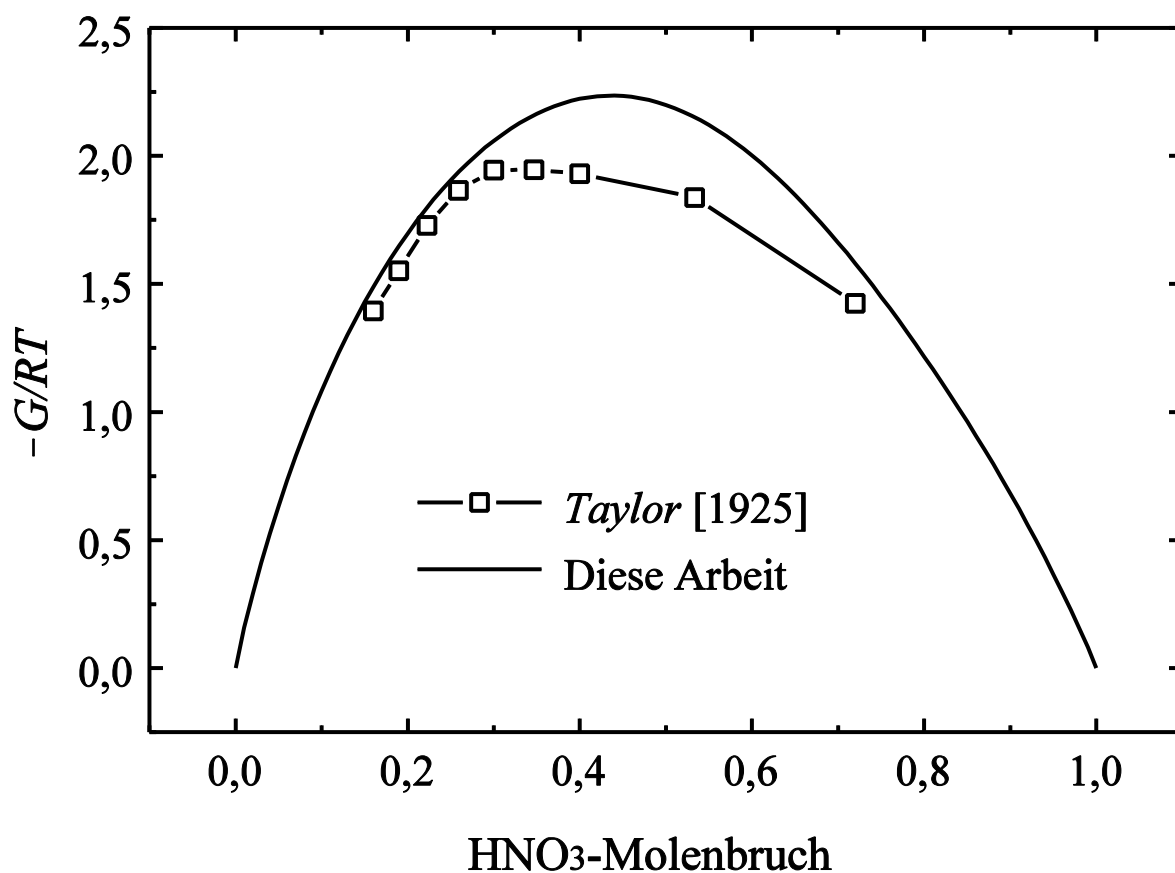
Ebenfalls gerichtet wurden die Isothermen im Bereich  $225\text{ K} \leq T \leq 250\text{ K}$ . Letzteres war insbesondere deshalb erforderlich, um die durch *Forsythe und Giauque* [1942] tabellierten Wär-



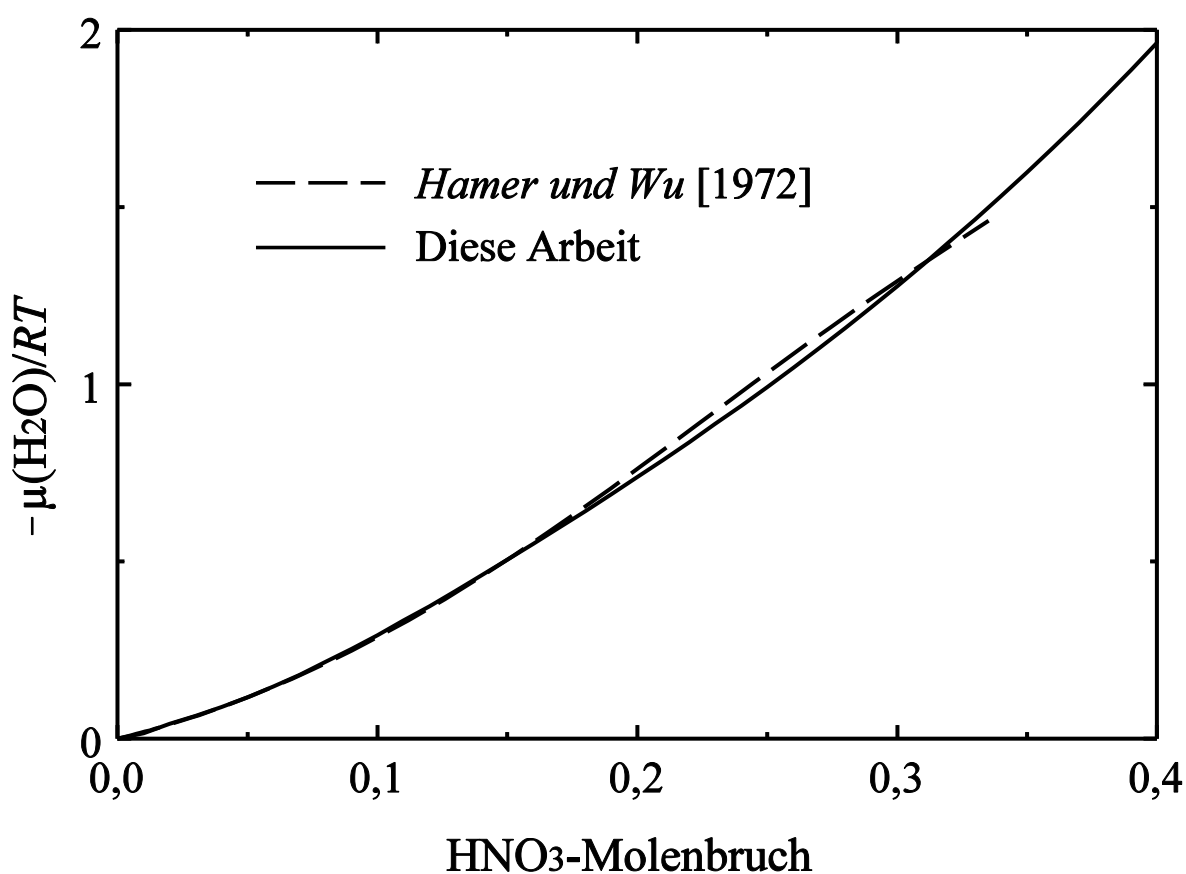
**Abb. 37** Chemische Potentiale von  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{HNO}_3$  für  $T = 372,15\text{ K}$ . Die Symbole entsprechen den aus den Dampfdrücken von *Taylor* [1925] berechneten chemischen Potentialen. Letztere erfüllen offensichtlich nicht die Gibbs-Duhem-Relation.

mekapazitäten bei  $x = 0,25$  und  $x = 0,50$  mit einer Genauigkeit von besser als  $\pm 1\%$  reproduzieren zu können. Hierbei zeigte sich jedoch, daß bei  $x = 0,25$  die  $\text{HNO}_3$ -Dampfdrücke von *Hanson und Mauersberger* [1988] um mehr als  $+15\%$  überschritten wurden. Die entsprechenden Werte für  $\text{H}_2\text{O}$  hingegen liegen für  $T \geq 230 \text{ K}$  an der daselbst eingeräumten oberen Grenze von  $+3\%$ . Andererseits halten für  $x = 0,4$  die durch die Korrelation reproduzierten Werte sowohl für  $\mu(\text{H}_2\text{O})$  als auch für  $\mu(\text{HNO}_3)$  die durch *Hanson und Mauersberger* [1988] angegebenen Fehlerbreiten von  $\pm 3\%$  ein.

Am unteren Ende der Temperaturskala konnte nun die Isotherme  $G(205 \text{ K})$  aus den bereits bestehenden Daten extrapoliert werden. Hierbei waren im Hinblick auf die Anpassung an das chemische Potential der festen  $\text{HNO}_3$  in der Umgebung von  $x = 0,718$  noch spürbare manuelle Korrekturen nötig. Weiterhin mußten am  $\text{HNO}_3$ -seitigen Ende relative Extrema in den che-



**Abb. 38** Vergleich der Isothermen  $G(298,15 \text{ K})$ , jeweils berechnet aus den durch *Taylor* [1925] publizierten Dampfdrücken bzw. den durch *Hamer und Wu* [1972] publizierten und aus elektrochemischen Daten gewonnenen Aktivitäten/osmotischen Koeffizienten.



**Abb. 39** Vergleich der aus den osmotischen Koeffizienten von *Hamer und Wu* [1972] berechneten chemischen Potentiale von Wasser bzw. den in dieser Arbeit ermittelten Korrekturen.

mischen Potentialen beseitigt werden. Obwohl  $G(205\text{ K})$  ansonsten auf keinen direkten Daten basiert, haben die letztgenannten Korrekturen einen unmittelbaren Einfluß auf die gesamte Isotherme  $G(205\text{ K})$ . Wegen Gl. (73) bis (75) wirkt sich dies letztendlich auf die gesamte Korrelation aus. Ebenfalls aus den bereits korrelierten Daten extrapoliert wurden zwei Isothermen bei 386,15 K und 393,95 K für eine Anpassung an die Siedegleichgewichte bei  $x = 0,18$  bzw. 0,372 [*Berl und Samtleben*, 1922]. Hierdurch ergaben sich insbesondere im Bereich  $0,1 < x < 0,4$  weitere Modifikationen.

**A2.3.2.4 Dritte Korrelationsstufe: Feinabstimmung.** In den ersten beiden Korrelationsschritten wurden alle neun Isothermen  $G(x)$  bereits recht genau bestimmt. Somit ist der Bereich  $205\text{ K} \leq T \leq 393,95\text{ K}$  durch direkte Daten bzw. Konsistenzbedingungen abgedeckt. In Abb. 38 ist eindrucksvoll illustriert, daß fehlerhafte Daten (wie z.B. die  $\text{H}_2\text{O}$ - und  $\text{HNO}_3$ -

Dampfdrücke nach *Taylor* [1925]) durch die gleichzeitige Korrelation bezüglich  $x$  und  $T$  sowie durch Nebenbedingungen bei anderen Temperaturen zwangsläufig auffallen.

In der nun folgenden letzten Stufe der Korrelation wurden noch verbliebene Unstimmigkeiten beseitigt, indem die Daten in mehreren Durchläufen abwechselnd bezüglich  $T$  und  $x$  ausgeglichen wurden. Eventuell auftretende Widersprüche zu direkten Daten oder Nebenbedingungen wurden fallweise von Hand korrigiert. So mußten, bedingt durch die o.g. manuellen Korrekturen an den Isothermen  $G(205\text{ K})$ ,  $G(386,15\text{ K})$  und  $G(393,95\text{ K})$  sowie die dadurch erzwungenen Modifikationen auch bei anderen Temperaturen, für  $0,2 < x < 0,34$  die Funktionswerte von  $G(298,15\text{ K})$  nochmals leicht abgeändert werden. Wie man aus Abb. 39 sehen kann, führte dies dazu, daß in diesem Bereich eine genaue Wiedergabe der Daten von *Hamer und Wu* [1972] nicht mehr möglich war. Ähnliche Schlüsse wurden bereits für das System  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$  gezogen [Zeleznik, 1991].

Das Ergebnis der Korrelation des Teilsystems  $\text{H}_2\text{O}/\text{HNO}_3$  ist in Tabelle A.5 zusammengefaßt. Da mit  $205\text{ K} \leq T \leq 393,95\text{ K}$  bereits ein relativ großer Temperaturbereich abgedeckt wird, ist eine Extrapolation der Daten bis  $200\text{ K}$  bzw.  $400\text{ K}$  problemlos möglich. Dies sieht man daraus, daß selbst für die letztgenannten Temperaturen die chemischen Potentiale von  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{HNO}_3$  realistische Verläufe aufweisen. Siehe auch Abschnitt 3.6.

**Tabelle A.5** Zusammenstellung der Entwicklungskoeffizienten der Funktionen  $\mu_{jk}(T)$  und  $\varepsilon_{jk}(T)$  des binären Randsystems  $\text{H}_2\text{O}/\text{HNO}_3$  im flüssigen Zustand. Es gilt  $\mu_{23l} = \mu_{32l}$ , siehe Anhang 2.2.

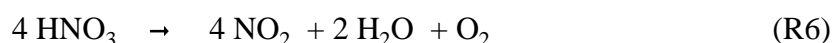
Basis	$-\mu_{321}/RT$	$-\varepsilon_{231}/RT$	$-\varepsilon_{321}/RT$
1	$-1,4919222300 \times 10^4$	$7,7817474351 \times 10^3$	$-8,6431828050 \times 10^3$
$T$	$-1,0294289100 \times 10^1$	$4,7783181800 \times 10^0$	$-5,4123154700 \times 10^0$
$T^2$	$2,1629700000 \times 10^{-1}$	$-2,6864400000 \times 10^{-3}$	$2,8161400000 \times 10^{-3}$
$T^{-1}$	$6,9513518183 \times 10^4$	$-1,5829339568 \times 10^5$	$1,6150953267 \times 10^5$
$\ln(T)$	$3,0708039258 \times 10^3$	$-1,4811595888 \times 10^3$	$1,6606666479 \times 10^3$
Basis	$-\mu_{322}/RT$	$-\varepsilon_{232}/RT$	$-\varepsilon_{322}/RT$
1	$3,3743828211 \times 10^3$	$3,5421874734 \times 10^4$	$5,0172310861 \times 10^3$
$T$	$1,0294854500 \times 10^0$	$2,1019841470 \times 10^1$	$2,2412447700 \times 10^0$
$T^2$	$-2,4485400000 \times 10^{-3}$	$-7,8991300000 \times 10^{-3}$	$2,1409700000 \times 10^{-3}$
$T^{-1}$	$-2,1034760815 \times 10^5$	$-5,3615666829 \times 10^5$	$5,2382902932 \times 10^4$
$\ln(T)$	$-4,9135185157 \times 10^2$	$-6,8654899123 \times 10^3$	$-1,0496651827 \times 10^3$



### A2.3.3 Das binäre Randsystem $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$

Um das ternäre System  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$  vollständig beschreiben zu können, muß auch das binäre Randsystem  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$  mit einbezogen werden. Da die Parameter  $\mu_{111}$ ,  $\mu_{331}$ ,  $\varepsilon_{111}$  und  $\varepsilon_{331}$  der Reinkomponenten durch die übrigen Randsysteme  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$  bzw.  $\text{H}_2\text{O}/\text{HNO}_3$  bereits festgelegt sind, verbleibt lediglich noch die Bestimmung von  $\mu_{131}$ ,  $\mu_{132}$ ,  $\varepsilon_{131}$ ,  $\varepsilon_{311}$ ,  $\varepsilon_{132}$  und  $\varepsilon_{312}$ .

**A2.3.3.1 Wichtung und Aufbereitung der Literaturdaten.** Mit nur 48 Datenpunkten ist die Menge der zur Verfügung stehenden Literaturdaten im Vergleich zu den beiden wäßrigen Systemen relativ überschaubar. Tabelle A.6 ermöglicht einen Überblick über diese Daten. Bereits an dieser Stelle sei vorweggenommen, daß bei den  $\text{HNO}_3$ -Dampfdrücken die Beteiligung geringer Mengen an  $\text{NO}_2$  nicht ganz ausgeschlossen werden konnte. Dieses entsteht bei hohen  $\text{HNO}_3$ -Konzentrationen durch folgende Zersetzungsreaktion:



Daher wurden die aus den Dampfdruckdaten berechneten chemischen Potentiale lediglich zu einer groben Vorbestimmung des  $G(T,x)$ -Datenfeldes herangezogen. Während für das chemische Potential der reinen Salpetersäure im flüssigen und festen Zustand die bereits in Abb. 35

**Tabelle A.6** Zusammenstellung der verwendeten Literaturdaten mit Geltungsbereich und Anzahl der Datenpunkte für das Randsystem  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ .  $x$  bezeichnet den  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Molenbruch.

Größe	Geltungsbereich der Daten		Anzahl	Autoren
$C_p$	$0,22 \leq x \leq 0,90$	$T = 293,15 \text{ K}$	6	<i>Pascal und Garnier</i> [1920]
$T_{\text{gefrier}}$	$0,12 < x < 1$	$216,35 \text{ K} \leq T \leq 283 \text{ K}$	4	<i>Carpenter und Lehrmann</i> [1922]
$T_{\text{gefrier}}$	$0,89 < x < 1$	$250 \text{ K} < T \leq 283 \text{ K}$	3	<i>Holmes</i> [1920]
$T_{\text{siede}}$	$0,24 \leq x \leq 0,91$	$357,65 \text{ K} \leq T < 459 \text{ K}$	6	<i>Berl und Samtleben</i> [1922]
$H^{\text{mix}}$	$0 < x < 1$	$T = 298,15 \text{ K}$	11	<i>Becker et al.</i> [1963]
$p(\text{HNO}_3)$	$0,14 < x < 0,86$	$T = 273,15 \text{ K}$	8	<i>Vandoni und Laudy</i> [1944]
$p(\text{HNO}_3)$	$0,01 < x < 0,85$	$T = 298,15 \text{ K}$	10	<i>Sapožnikova</i> [1904]

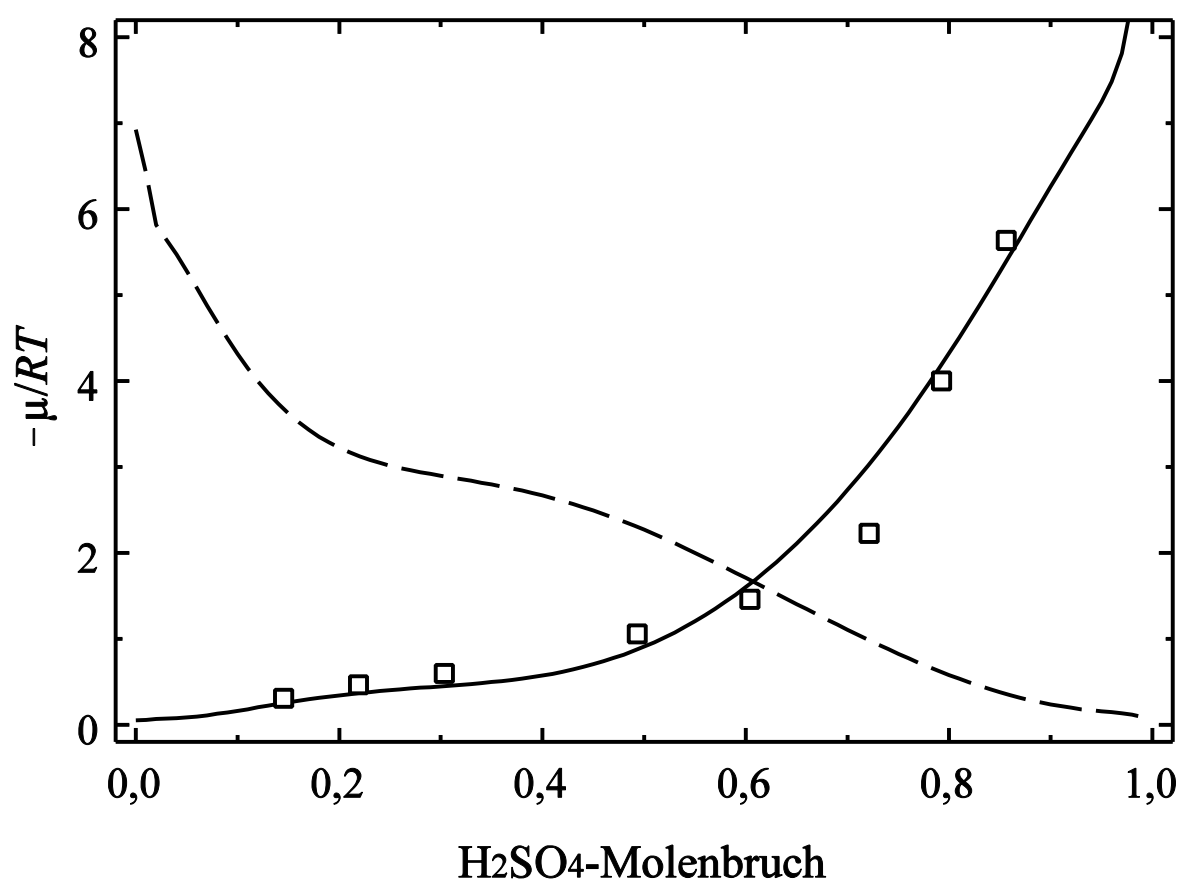
bzw. Tabelle A.4 gezeigten Parametrisierungen benutzt werden konnten, basieren  $\mu(\text{H}_2\text{SO}_4(l))$  und  $\mu(\text{H}_2\text{SO}_4(s))$  auf den Publikationen von *Rubin und Giauque* [1952] bzw. *Zeleznik* [1991].

**A2.3.3.2 Erste Korrelationsstufe bezüglich  $T$  und  $x(\text{H}_2\text{SO}_4)$ .** Für die Parametrisierung des binären Randsystems  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$  kommt der Mischungsenthalpie ( $H^{\text{mix}}$ ) bzw. den Wärmekapazitäten ( $C_p$ ) eine besondere Bedeutung zu: Aufgrund von Gl. (73) bis (75) läßt sich die Funktion  $G(T)$  trotz des weitgehenden Fehlens direkter  $\mu$ - und  $G$ -Datenpunkte hinreichend genau rekonstruieren. Im Gegensatz zum System  $\text{H}_2\text{O}/\text{HNO}_3$  wurde die Korrelation zunächst bezüglich  $\mu(\text{HNO}_3)$  anstatt  $G$  durchgeführt. Dies hatte seinen Grund hauptsächlich darin, daß sich die meisten Daten auf  $\text{HNO}_3$  beziehen. Daher wurden aus den Mischungsenthalpien bzw. Wärmekapazitäten zunächst die partiellen Größen  $H^{\text{Verd}}(\text{HNO}_3)$  bzw.  $C_p(\text{HNO}_3)$  berechnet.

Aus den  $\text{HNO}_3$ -Dampfdrücken bei 273,15 und 298,15 K wurden mit Hilfe von Gl. (25) zunächst die entsprechenden chemischen Potentiale ermittelt. Anschließend erfolgte ein Ausgleich mit dem Ausdruck für das chemische Potential nach *Zeleznik* [1983] (s. Gl. (49) in Anhang 2.2). Aufgrund der zwangsläufigen Wiederverwendung der Parameter  $\mu_{111}$ ,  $\mu_{331}$ ,  $\varepsilon_{111}$  und  $\varepsilon_{331}$  ergab sich bereits eine deutliche Reduzierung der möglichen Freiheitsgrade bei den Ausgleichsrechnungen und somit auch eine höhere Sicherheit beim Korrelieren der Daten.

Unter Verwendung der Funktionen  $\mu(\text{HNO}_3)(x)$  bei 273,15 K und 298,15 K, der partiellen Mischungsenthalpien bei 298,15 K und der partiellen Wärmekapazitäten bei 293,15 K wurden die chemischen Potentiale von  $\text{HNO}_3$  für weitere Temperaturen berechnet, und zwar für 216,35 K, 357,65 K, 366,15 K und 388,15 K. Wie man aus einem Vergleich mit Gl. (73) bis (75) sieht, konnte der Temperaturkoeffizient  $b$  (lineares Glied in  $T$ ) zunächst nicht bestimmt werden. Da jedoch bei den o.g. Temperaturen verschiedene Nebenbedingungen ( $T_{\text{siede}}$ ,  $T_{\text{gefrier}}$ ) zu erfüllen sind, ist eine Bestimmung aller Parameter dennoch möglich.

In einem weiteren Schritt wurden die Isothermen  $\mu(x)$  manuell korrigiert, um den im folgenden aufgeführten Nebenbedingungen genügen zu können. Nach den Siedepunktdaten von *Berl und Samtleben* [1922] ergeben sich bei Temperaturen von 357,65 K ( $x = 0,243$ ), 366,15 K ( $x = 0,491$ ) bzw. 388,15 K ( $x = 0,798$ ) Werte von  $\mu(\text{HNO}_3)/RT = -0,234$ ,  $\mu(\text{HNO}_3)/RT = -0,57$  bzw.  $\mu(\text{HNO}_3)/RT = -1,41$ . Speziell für  $T = 357,65$  K folgt daher ein sehr flacher Verlauf der Funktion  $\mu(\text{HNO}_3)$  im Bereich  $x < 0,5$ . Weiterhin war bei  $T = 216,35$  K eine Anpassung an das chemische Potential der festen Salpetersäure ( $x = 0,123$ ,  $\mu/RT = -1,1333$ ) durchzuführen.



**Abb. 40** Chemische Potentiale von  $\text{HNO}_3$  (durchgezogene Linie) und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (gestrichelte Linie) für  $T = 273,15$  K. Die Symbole ( $\square$ ) entsprechen den aus den Dampfdrücken von Vandoni und Laudy [1944] berechneten chemischen Potentiale von  $\text{HNO}_3$ .

Abschließend sei angemerkt, daß im Fall der Siedegleichgewichte noch vereinfachende Annahmen getroffen werden konnten. Wie aus Anhang 2.1 ersichtlich ist, gilt im gesamten betrachteten Temperaturbereich  $p^0(\text{H}_2\text{SO}_4)/p^0(\text{HNO}_3) \ll 1$ . Daher konnten  $\mu(\text{HNO}_3)$  und der externe Druck direkt miteinander ins Verhältnis gebracht werden. Diese Vereinfachung war völlig unbedenklich und führte selbst für  $x = 0,8$  und  $T = 388,15$  K zu einem Fehler von weniger als 0,01%.

**A2.3.3.3 Zweite Korrelationsstufe: Extrapolation bis 200 K bzw. 400 K.** Nachdem die chemischen Potentiale von  $\text{HNO}_3$  für  $216,35 \text{ K} \leq T \leq 388,15 \text{ K}$  im großen und ganzen vorbestimmt waren, konnten nun die Gibbsenergien nach Gl. (48) berechnet werden. Aufgrund der sicherzustellenden Anpassungen an die chemischen Potentiale der festen  $\text{H}_2\text{SO}_4$  waren allerdings noch größere Änderungen nötig. Unter anderem muß für 273,15 K das chemische Poten-

tial von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei  $x = 0,969$  die Bedingung  $\mu/RT = -0,136$  erfüllen. Aufgrund dieser Bedingung sowie der durch die wäßrigen Randsysteme  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{H}_2\text{O}/\text{HNO}_3$  festgelegten Parameter der Reinkomponenten lassen sich die aus den  $\text{HNO}_3$ -Dampfdrücken von *Vandoni und Laudy* [1944] berechneten chemischen Potentiale nicht mehr exakt reproduzieren. Wie man aus Abb. 40 sieht, gilt dies in besonderem Maße für den Datenpunkt bei  $x = 0,721$ . Da ein versuchsweise durchgeführtes Erzwingen einer genaueren Wiedergabe der Daten nach *Vandoni und Laudy* [1944] im Bereich  $0,2 < x < 0,5$  zu einer Verletzung der Siedegleichgewichte nach *Berl und Samtleben* [1922] führte, wurden diese Dampfdruckdaten nicht weiter berücksichtigt. Der zweite Grund waren die bereits in Abschnitt A2.3.3.1 angeführten Zweifel an ihrer Genauigkeit.

Eine weitere Anpassung an das chemische Potential der festen Schwefelsäure ist für  $T = 251$  K möglich. Daher wurde aus den bereits bestehenden Daten die Gibbsenergie auch für diese Temperatur berechnet. Die zu erfüllende Nebenbedingung lautet hier ( $x(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,898$ ;  $\mu/RT = -0,49$ ). Zunächst zeigte sich, daß diese Bedingung mit dem Siedegleichgewicht von *Berl und Samtleben* ( $T = 388,15$  K;  $x = 0,798$ ) nicht vereinbar war und eine Abweichung von ca. 5% verblieb.

Im Zuge der Extrapolation des bestehenden Datenfeldes bis 200 bzw. 400 K traten größere Inkonsistenzen zutage, da sowohl für  $T < 216,35$  K als auch für  $T > 388,15$  K die Gibbsenergien  $G(x)$  im Bereich  $x > 0,8$  relative Extrema aufwiesen. Nach dem Beseitigen dieser Extrema und anschließender Ausgleichsrechnung bezüglich  $T$  ergab sich für  $x \approx 0,8$  und  $T > 366,15$  K regelmäßig eine stärkere Steigung der Funktion  $G(x)$  und somit ein um 15 bis 20% niedrigerer Wert für das chemische Potential von  $\text{HNO}_3$ . Die Korrekturen im Tieftemperaturbereich führten andererseits zu einer wesentlich besseren Wiedergabe der Anpassung an das chemische Potential der festen  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei  $T = 251$  K. Dies führte zu der Entscheidung, den Datenpunkt des Siedegleichgewichts nach *Berl und Samtleben* [1922] bei  $x = 0,798$  nicht weiter zu berücksichtigen.

Nachdem die Isothermen  $G(x)$  an alle Nebenbedingungen angepaßt waren, wurden Widersprüche zu den Literaturdaten bezüglich  $C_p$  und  $H^{\text{mix}}$  deutlich. So wird etwa die Wärmekapazität bei  $x = 0,22$  in dieser Arbeit um 10% niedriger reproduziert als durch *Pascal und Garnier* [1920] angegeben. An dieser Stelle sei hervorgehoben, daß aufgrund des Siedegleichgewichts bei  $x = 0,243$  [*Berl und Samtleben*, 1922] die Isotherme  $G(357,65$  K) für  $x < 0,4$  einen sehr fla-

**Tabelle A.7** Zusammenstellung der Entwicklungskoeffizienten der Funktionen  $\mu_{jkl}(T)$  und  $\varepsilon_{jkl}(T)$  des binären Randsystems  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$  im flüssigen Zustand. Es gilt  $\mu_{13l} = \mu_{31l}$ , siehe Anhang 2.2.

Basis	$-\mu_{31l}/RT$	$-\varepsilon_{13l}/RT$	$-\varepsilon_{31l}/RT$
1	$-1,2100983204 \times 10^5$	$-2,8478583833 \times 10^4$	$-4,9751938684 \times 10^4$
$T$	$-7,8958378270 \times 10^1$	$-1,8991159530 \times 10^1$	$-3,0697901770 \times 10^1$
$T^2$	$3,9987690000 \times 10^{-2}$	$1,0522110000 \times 10^{-2}$	$1,6002090000 \times 10^{-2}$
$T^{-1}$	$2,0637948193 \times 10^6$	$5,1542378388 \times 10^5$	$9,5442194081 \times 10^5$
$\ln(T)$	$2,3520339123 \times 10^4$	$5,5243963294 \times 10^3$	$9,5264039295 \times 10^3$

Basis	$-\mu_{312}/RT$	$-\varepsilon_{132}/RT$	$-\varepsilon_{312}/RT$
1	$3,1375438558 \times 10^4$	$-3,2832102554 \times 10^5$	$-3,5963550185 \times 10^5$
$T$	$1,7296618360 \times 10^1$	$-2,1560476651 \times 10^2$	$-2,3519917962 \times 10^2$
$T^2$	$-1,0641200000 \times 10^{-2}$	$1,2254289000 \times 10^{-1}$	$1,3365056000 \times 10^{-1}$
$T^{-1}$	$-7,8521827454 \times 10^5$	$6,2445816573 \times 10^6$	$6,8690097859 \times 10^6$
$\ln(T)$	$-5,7910493779 \times 10^3$	$6,3331290398 \times 10^4$	$6,9309487954 \times 10^4$

chen und geraden Verlauf haben muß. Ähnliches gilt auch für  $G(366,15 \text{ K})$ . Daher liegen die Datenpunkte in diesem Molenbruchbereich sehr dicht an der  $x$ -Achse. Da für alle Temperaturen  $G < 0$  gelten muß, folgt eine geringe Krümmung der Funktion  $G(T)$  im Bereich  $x < 0,3$ . Somit konnte der  $C_p$ -Datenpunkt bei  $x = 0,22$  nicht weiter berücksichtigt werden. Andernfalls wäre auch keine Anpassung an das chemische Potential der festen  $\text{HNO}_3$  ( $T = 216,35 \text{ K}$ ;  $x = 0,123$ ) möglich gewesen.

Im Bereich  $0,8 \leq x \leq 0,9$  trat ein weiterer Widerspruch zutage, diesmal bezüglich der Mischungsenthalpien nach *Becker et al.* [1963]. Während für  $x = 0,8$  ein um 3% zu niedriger Wert reproduziert wurde, betrug die Abweichung bei  $x = 0,9$  hingegen +2%. Ähnliches galt hier auch für  $C_p$ . Da die Anpassung an das chemische Potential der festen  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $T = 273,15 \text{ K}$  bzw.  $251 \text{ K}$ ) die Verläufe der Funktion  $G(x)$  sehr genau festlegen, kann dieser Widerspruch nur unter der Annahme aufgelöst werden, daß  $H^{\text{mix}}$  in diesem Bereich relativ ungenau gemessen wurde. Das Ergebnis der Korrelation des binären Randsystems geht aus Tabelle A.7 hervor.

## A2.4 Oberflächenspannungen von H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/HNO<sub>3</sub>-Gemischen

Für die Parametrisierung der Oberflächenspannungen des binären Teilsystems H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wurde zunächst die Publikation von *Sabinina und Terpugow* [1935] herangezogen. Aufgrund des nichtlinearen Verhaltens mit  $x(\text{H}_2\text{SO}_4)$ , verursacht durch die bevorzugte Bildung des Schwefelsäuredihydrats (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·2 H<sub>2</sub>O), hat der Temperaturkoeffizient der Oberflächenspannung bei  $x(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,333$  ein Maximum und es ergibt sich

$$\sigma(T, x(\text{H}_2\text{SO}_4)) = \sigma_{283\text{K}}(x(\text{H}_2\text{SO}_4)) [1 - \alpha(x(\text{H}_2\text{SO}_4))(T - 283\text{K})] \quad (76)$$

Hierbei ist  $\alpha(\text{H}_2\text{SO}_4)$  ein empirischer Parameter. Obwohl *Sabinina und Terpugow* [1935] ihre Messungen auf den Bereich zwischen 10 und 50 °C beschränkt haben, können diese Werte problemlos auf tiefere Temperaturen ausgedehnt werden [*Martin et al.*, 2000]

Für Modellrechnungen mit ternären H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/HNO<sub>3</sub>-Gemischen hingegen wurden Daten verwendet, die durch *Martin et al.* [2000] für Gewichtsanteile im Bereich  $0 \leq w(\text{H}_2\text{SO}_4) \leq 0,65$  bzw.  $0 \leq w(\text{HNO}_3) \leq 0,45$  und Temperaturen zwischen 245 und 298 K gemessen wurden. Die Rohdaten wurden durch einen gebrochenrationalen Polynomansatz fünften Grades in den Gewichtsanteilen korreliert, nämlich

$$\sigma [\text{dyn cm}^{-1}] = \frac{\sum_{i=0}^5 \sum_{k=0}^5 \sigma_{i,k} w(\text{H}_2\text{SO}_4)^i w(\text{HNO}_3)^k}{(\sigma_0 + \sigma_1 w(\text{H}_2\text{SO}_4) + \sigma_2 w(\text{HNO}_3))^2} \quad (77)$$

Im Hinblick auf eine leichte Handhabung wurden die korrelierten Daten in Form der in Gl. (77) auftauchenden Koeffizienten für 253 und 293 K tabelliert. Aufgrund ihrer linearen  $T$ -Abhängigkeit können sie aber problemlos auf beliebige Temperaturen übertragen werden. Im Grenzfall des binären Systems H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sind sie mit bereits publizierten Daten konsistent, u.a. mit denen von *Sabinina und Terpugow* [1935] bzw. *Myhre et al.* [1998].

## A2.5 Dichten von H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/HNO<sub>3</sub>-Gemischen

Für das binäre Randsystem H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> standen lange Zeit nur Dichten für  $T > 273,15$  K zur Verfügung. So mußte bis zum Erscheinen des Artikels von *Myhre et al.* [1998] die Annahme getroffen werden, daß die Dichte von H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Gemischen linear von  $x(\text{H}_2\text{SO}_4)$  abhängt, d.h. es galt  $\rho = x(\text{H}_2\text{SO}_4)\rho(\text{H}_2\text{SO}_4) + x(\text{H}_2\text{O})\rho(\text{H}_2\text{O})$  [Mirabel und Katz, 1974]. Für  $\rho(\text{H}_2\text{O})$  und  $\rho(\text{H}_2\text{SO}_4)$  wurden hierbei Werte von  $1,0 \text{ g cm}^{-3}$  bzw.  $1,83 \text{ g cm}^{-3}$  angenommen.

Mit der Veröffentlichung von *Martin et al.* [2000] stehen nunmehr Dichten von ternären H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/HNO<sub>3</sub>-Mischungen zur Verfügung, und zwar für den Temperaturbereich zwischen 245 und 298 K. Diese wurden mit einem Polynomansatz als Funktion der Gewichtsanteile in der folgenden Form korreliert:

$$\rho[\text{g cm}^{-3}] = \sum_{i=0}^4 \sum_{k=0}^3 \rho_{i,k} w(\text{H}_2\text{SO}_4)^i w(\text{HNO}_3)^k \quad (78)$$

Die Koeffizienten  $\rho_{i,k}$  der korrelierten Daten wurden wiederum für 253 und 293 K tabelliert und lassen sich aufgrund ihrer linearen  $T$ -Abhängigkeit problemlos auf andere Temperaturen übertragen. Sie sind mit bereits bestehenden Korrelationen (u.a. *Myhre et al.* [1998]) konsistent.

---

## Quellenverzeichnis

- Appleman, H., The Formation of Exhaust Condensation Trails by Jet Aircraft, *Bull. Am. Meterol. Soc.*, **1953**, 34, 14-20
- Arnold, F., J. Scheid, Th. Stilp, H. Schlager und M.E. Reinhard, Measurements of Jet Aircraft Emissions at Cruise Altitude I: The Odd-Nitrogen Gases NO, NO<sub>2</sub>, HNO<sub>2</sub>, and HNO<sub>3</sub>, *Geophys. Res. Lett.*, **1992**, 12, 2421-2424
- Arnold, F., J. Schneider, M. Klemm, J. Scheid, Th. Stilp, H. Schlager, P. Schulte und M.E. Reinhard, Mass spectrometric measurements of SO<sub>2</sub> and of reactive nitrogen gases in exhaust plumes of commercial jet airliners at cruise altitude, Herausgeber: U. Schumann und D. Wurzel, **1994**, *DLR-Mitteilung 94-06*, 323-328 (erhältlich bei DLR Bereich Managementdienste, Porz-Wahnheide, Linder Höhe, D-51147 Köln)
- Arnold, F., K.-H. Wohlfrom, M.W. Klemm, J. Schneider, K. Gollinger, U. Schumann und R. Busen, First gaseous ion composition measurements in the exhaust plume of a jet aircraft in flight: Implications for gaseous sulfuric acid, aerosols, and chemiions, *Geophys. Res. Lett.*, **1998**, 25, 2137-2140
- Arnold, F., V. Wiedemer, A. Kiendler, S. Aberle, T. Stilp und R. Busen, Total chemiion concentration measurements in jet engine exhaust at the ground: implications for ion chemistry and aerosol formation in the wake of a jet aircraft, Eingereicht bei: *Geophys. Res. Lett.*, **1999**
- Atkinson, R., D.L. Baulch, R.A. Cox, R.F. Hampson Jr, J.A. Kerr, M.J. Rossi und J. Troe, Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Supplement V, *Atmos. Environ.*, **1996**, 30, 3903-3904
- Ayers, G.P., R.W. Gillett und J.L. Gras, On the vapor pressure of sulfuric acid, *Geophys. Res. Lett.*, **1980**, 7, 433-436
- Beck, J.P., C.E. Reeves, F.A.A.M. de Leuw und S.A. Penkett, The effect of air traffic emissions on tropospheric ozone in the northern hemisphere, *Atmos. Environ.*, **1992**, 26, 17-29
- Becker, F., N.G. Schmahl und H.D. Pflug, Die thermometrische Titration als Methode zur Bestimmung von Mischungswärmen, *Z. Phys. Chem.*, **1963**, 39, 306-321
- Beggerow, G., Mischungs- und Lösungswärmen, in: *Landolt Börnstein, Neue Serie IV/2*, **1968**, 10-139
- Beier, K. und F. Schreier, Modeling of aircraft exhaust emissions and infrared-spectra for remote measurements of NO, *DLR-Bericht*, **1992**, [erhältlich bei DLR Bereich Managementdienste, Porz-Wahnheide, Linder Höhe, D-51147 Köln]



- 
- Berl, E. und O. Samtleben, Über die Destillation von wässriger Salpetersäure und von Salpetersäure-Schwefelsäuregemischen, *Z. ang. Ch.*, **1922**, 35, 206-211
- Berl, E., K. Andress und E. Escales, Beiträge zur Kenntnis der Mischsäure, München-Berlin, *Kunststoffe*, **1937**, 27, 19-23
- Bertram, A.K., D.D. Patterson und J.J. Sloan, Mechanisms and temperatures for the freezing of sulfuric acid aerosols measured by FTIR extinction spectroscopy, *J. Phys. Chem.*, **1996**, 100, 2376-2383
- Biltz, W., O. Hülsmann und W. Eickholz, Raumchemische Beurteilung der Frage nach der Existenz der Orthosalpetersäure, *Nachr. Götting. Ges.*, **1935**, 1, 95-102
- Brown, R.C., R.C. Miake-Lye, M.R. Anderson, C.E. Kolb und T.J. Resch, Aerosol dynamics in near-field aircraft plumes, *J. Geophys. Res.*, **1996a**, 101, 22939-22953
- Brown, R.C., M.R. Anderson, R.C. Miake-Lye, C.E. Kolb, A.A. Sorokin und Y.Y. Buriko, Aircraft exhaust sulfur emissions, *Geophys. Res. Lett.*, **1996b**, 23, 3603-3606
- Brown, R.C., R.C. Miake-Lye, M.R. Anderson und C.E. Kolb, Effect of aircraft exhaust sulfur emission on near field plume aerosols, *Geophys. Res. Lett.*, **1996c**, 23, 3607-3610
- Brown, R.C., R.C. Miake-Lye, M.R. Anderson und C.E. Kolb, Aircraft sulfur emissions and the formation of visible contrails, *Geophys. Res. Lett.*, **1997**, 24, 385-388
- Busen, R. und U. Schumann, Visible contrail formation from fuels with different sulphur contents, *Geophys. Res. Lett.*, **1995**, 22, 1357-1360
- Carpenter, C.D. und A. Lehrman, The Solid-Liquid Temperature Relation in the Ternary System  $\text{H}_2\text{SO}_4$ - $\text{HNO}_3$ - $\text{H}_2\text{O}$  and its Relation to the Ternary System  $\text{N}_2\text{O}_5$ - $\text{H}_2\text{O}$ - $\text{SO}_3$ , *Trans. Am. Inst. Chem. Eng.*, **1925**, 17, 35-73
- Chapman, S. und T. G. Cowling, The Mathematical Theory of Non-Uniform Gases, *Cambridge Univ. Press*, Cambridge, **1970**
- Clegg, S.L. und P. Brimblecombe, Equilibrium Partial Pressures and Mean Activity Coefficients of 0-100% Nitric Acid as a Function of Temperature, *J. Phys. Chem.*, **1990**, 94, 5369-5380
- Clegg, S.L. und P. Brimblecombe, Application of a Multicomponent Thermodynamic Model to Activities and Thermal Properties of 0-40 mol kg<sup>-1</sup> Aqueous Sulfuric Acid from <200 to 328 K, *J. Chem. Eng. Data*, **1995**, 40, 43-64
- Crow, S.C., Stability theory for a pair of trailing vortices, *AIAA J.*, **1970**, 8, 2171-2179
- Dahneke, B., "Simple Kinetic Theory of Brownian Diffusion in Vapors and Aerosols", in: *Theory of Dispersed Multiphase Flow*, R.E. Meyer (Ed.), **1983**, Academic Press, New York, 97-138
- Dash, S.M. und H.S. Pergament, A computational model for the prediction of jet entrainment in the vicinity of nozzle boattails (The BOAT Code), NASA, *Contractor Report 3075*, **1978**

- 
- DeMore, W.B., S.P. Sander, D.M. Golden, R.F. Hampson, M.J. Kurylo, C.J. Howard, A.R. Ravishankara, C.E. Kolb und M.J. Molina, Chemical kinetics and photochemical data for use in stratospheric modelling, *JPL Publ.*, **1997**, 97-4
- Dickinson, H.C. und N.S. Osborne, Specific Heat and Heat of Fusion of Ice, *Natl. Bur. Std. (U.S.) Bull.*, **1915**, 12, 49-81
- Dürbeck, T. und Th. Gerz, Dispersion of aircraft exhausts in the free atmosphere, *J. Geophys. Res.*, **1996**, 101, 26007-26015
- Duisman, J.A. und S.A. Stern, Vapor pressure and boiling point of pure nitric acid, *J. Chem. Eng. Data*, **1969**, 14, 457-459
- Escales, E., Diss. Darmstadt, T.H., **1934**
- Fahey, D.W., E.R. Keim, K.A. Boering, C.A. Brock, J.C. Wilson, H.H. Jonsson, S. Anthony, T.F. Hanisco, P.O. Wennberg, R.C. Miake-Lye, R.J. Salawitch, N. Louisnard, E.L. Woodbridge, R.S. Gao, S.G. Donnelly, R.C. Wamsley, L.A. Del Negro, S. Solomon, B.C. Daube, S.C. Wofsy, C.R. Webster, R.D. May, K.K. Kelly, M. Loewenstein, J.R. Podolske und K.R. Chan, Emission measurements of the concorde supersonic aircraft in the lower Stratosphere, *Science*, **1995**, 270, 70-74
- Forsythe, W.R. und W.F. Giaque, The Entropies of Nitric Acid and its Mono- and Tri-Hydrates. Their Heat capacities from 15 to 300°K. The Heats of Dilution at 298.15°K. The internal Rotation and Free Energy of Nitric Acid Gas. The Partial Pressures over its Aqueous Solutions, *J. Am. Chem. Soc.*, **1942**, 64, 48-61
- Fried, A., B.E. Henry und J.G. Calvert, The reaction probability of N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> with sulphuric acid aerosols at stratospheric temperatures and compositions, *J. Geophys. Res.*, **1994**, 99, 3517-3532
- Gable, C.M., H.F. Betz und S.H. Maron, Phase equilibria of the system sulphur trioxide-water, *J. Am. Chem. Soc.*, **1950**, 72, 1445-1448
- Gerz, Th., T. Dürbeck und P. Konopka, Transport and effective diffusion of aircraft emissions, *J. Geophys. Res.*, **1998**, 103, 25905-25913
- Glushko, P. und V.A. Medvedev (Ed.), Termicheskie Konstanty Veshchestv, *Teil III*, **1968**, Akademyia Nauk, Moscow
- Greiner, W. und H. Stock, *Hydrodynamik*, **1991**, Verlag Harry Deutsch
- Großmann, S., Wie entsteht eigentlich Turbulenz?, *Phys. Bl.*, **1995**, 7-8, 641-646
- Hamer, W.J. und Y.-C. Wu, Osmotic coefficients and mean activity coefficients of uni-univalent electrolytes in water at 25 °C, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **1972**, 1, 1047-1099

- 
- Hanson, D.R. und K. Mauersberger, Vapor Pressures of  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$  Solutions at Low Temperatures, *J. Phys. Chem.*, **1988**, 92, 6167-6170
- Hanson, D.R. und A.R. Ravishankara, The Reaction Probabilities of  $\text{ClONO}_2$  and  $\text{N}_2\text{O}_5$  on 40 to 75 % Sulphuric Acid Solutions, *J. Geophys. Res.*, **1991**, 96, 17307-17314
- Holmes, W.C., The Freezing Points of Mixtures of Sulfuric and Nitric Acids, *J. Ind. Engg. Chem.*, **1920**, 12, 781-783
- Howard, R.P., R.S. Hiers Jr, P.D. Whitefield, D.E. Hagen, J.C. Wormhoudt, R.C. Miake-Lye und R. Strange, Experimental characterization of gas turbine emissions at simulated flight altitude conditions, Bericht AEDC-TR-96-3, United States Air Force, Tennessee, USA, **1996**
- Jaeger-Voirol, A., Ph. Mirabel und H. Reiss, Hydrates in supersaturated binary sulfuric acid-water vapor: A reexamination, *J. Chem. Phys.*, **1987**, 87, 4849-4852
- Jaeger-Voirol, A. und Ph. Mirabel, Nucleation rate in a Binary Mixture of Sulfuric Acid and Water Vapor, *J. Phys. Chem.*, **1988**, 92, 3518-3521
- Jaenicke, R., Über die Dynamik atmosphärischer Aitkenteilchen, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **1978**, 82, 1198-1202
- Jansco, F., J. Pupezin und W.A. van Hook, The Vapor Pressure of Ice between  $+10^{-2}$  and  $10^{+20}$ , *J. Phys. Chem.*, **1970**, 74, 2984-2989
- Johnson, C., J. Henshaw und G. McInnes, Impact of aircraft and surface emissions of nitrogen oxides on tropospheric ozone and global warming, *Nature*, **1992**, 355, 69-71
- Kärcher, B., Th. Peter und R. Ottmann, Contrail formation: Homogeneous nucleation of  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$  clusters, *Geophys. Res. Lett.*, **1995**, 22, 1501-1504
- Kärcher, B., Aircraft-generated aerosols and visible contrails, *Geophys. Res. Lett.*, **1996**, 23, 1933-1936
- Kärcher, B., Physicochemistry of aircraft-generated liquid aerosols, soot and ice particles. 1. Model description, *J. Geophys. Res.*, **1998**, 103, 17111-17128
- Kärcher, B., R. Busen, A. Petzold, F.-P. Schröder, U. Schumann und E.J. Jensen, Physicochemistry of aircraft-generated liquid aerosols, soot and ice particles. 2. Comparison with observations and sensitivity studies, *J. Geophys. Res.*, **1998a**, 103, 17129-17147
- Kärcher, B., F.Q. Yu, F.P. Schröder und R.P. Turco, Ultrafine aerosol particles in aircraft plumes: Analysis of growth mechanisms, *Geophys. Res. Lett.*, **1998b**, 25, 2793-2796
- Kohlrausch, Praktische Physik, 22. Auflage, Bd 1, **1968**, A43, Teubner, Stuttgart
- Koop, Th., K.S. Carslaw und Th. Peter, Thermodynamic stability and phase transitions of PCS particles, *Geophys. Res. Lett.*, **1997**, 24, 2199-2202
- Küster, F.W. und R. Kremann, Die Gefrierkurve Wasser-Salpetersäure, *Z. anorg. Ch.*, **1904**, 41, 19-28

- 
- Kulmala, M. und A. Laaksonen, Binary nucleation of water-sulfuric acid system: Comparison of classical theories with different  $\text{H}_2\text{SO}_4$  saturation vapor pressures, *J. Chem. Phys.*, **1990**, 93, 696-701
- Kulmala, M., A. Laaksonen und S.L. Girshick, The self-consistency correction to homogeneous nucleation: Extension to binary systems, *J. Aerosol Sci.*, **1992**, 23, 309-312
- Lammel, G. und T. Novakov, Water nucleation properties of carbon black and diesel soot particles, *Atmos. Environ.*, **1995**, 29, 813-823
- Lee, S.H., M. Le Dilosquer, H.M. Pasaribu, M.J. Rycroft und R. Singh, Some consideration of engine emissions from subsonic aircraft at cruise altitudes, Herausgeber: U. Schumann und D. Wurzel, **1994**, *DLR-Mitteilung 94-06*, 396-400 (erhältlich bei DLR Bereich Managementdienste, Porz-Wahnheide, Linder Höhe, D-51147 Köln)
- Luo, B., Th. Peter und P. Crutzen, Freezing of stratospheric aerosol droplets, *Geophys. Res. Lett.*, **1994**, 21, 1447-1450
- Luo, B., K.S. Carslaw, Th. Peter und S.L. Clegg, Vapour pressures of  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3/\text{HCl}/\text{HBr}/\text{H}_2\text{O}$  solutions to low stratospheric temperatures, *Geophys. Res. Lett.*, **1995**, 22, 247-250
- Martin, E., Ch. George und Ph. Mirabel, Densities and Surface Tensions of  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$  Solutions, *Geophys. Res. Lett.*, **2000**, 27, 197-200
- McCormick, B.W., *Aerodynamics, Aeronautics, and Flight Mechanics*, **1979**, 61-161, Wiley and Sons
- McDonald, J.E., Saturation Vapor Pressures over Supercooled Water, *J. Geophys. Res.*, **1965**, 70, 1553-1554
- McGregor, W.K., B.L. Seiber und J.D. Few, Concentration of OH and NO in YJ93-G-3 engine exhaust measured in-situ by narrow-line UV-absorption, Second Conference on CIAP. U.S. Department of Transportation, **1972**
- Miake-Lye, R.C., M. Martinez-Sanchez, R.C. Brown und C.E. Kolb, Plume and wake dynamics, mixing and chemistry behind a high speed civil transport aircraft, *J. Aircr.*, **1993**, 30, 467-479
- Mirabel, Ph. und J.L. Katz, Binary Homogeneous Nucleation as a Mechanism for the Formation of Aerosols, *J. Chem. Phys.*, **1974**, 60, 1138-1144
- Mischtschenko, K.P. und A.M. Ponomareva, *J. Physik. Chem. (UdSSR)*, **1952**, 26, 998
- Myhre, C.E.L., C.J. Nielsen und O.W. Saastad, Density and Surface Tension of Aqueous  $\text{H}_2\text{SO}_4$  at Low Temperature, *J. Chem. Eng. Data*, **1998**, 43, 617-622
- Olsen, J. und A. Goldberg, Aircraft Wake Turbulence and Its Detection, *Plenum*, New York, **1971**
- Osborne, N.S., H.F. Stimson und D.C. Ginnings, Measurements of Heat Capacity and Heat of Vaporization of Water in the Range  $0^\circ$  to  $100^\circ \text{C}$ , *J. Res. Nat. Bur. Stand. (U.S.)*, **1939**, 23, 197-260

- 
- Parker, V.B., Thermal Properties of Aqueous Uni-Univalent Electrolytes, *Natl. Stand. Ref. Data Ser.*, **1965**
- Pascal, P. und P. Garnier, Chaleur spécifique des acides sulfuriques, des acides nitriques et de leurs mélanges, *Bl. Soc. Chim.*, **1920**, 27, 8-18
- Pickering, S.U., Isolation of Two Predicted Hydrates of Nitric acid, *J. Chem. Soc.*, **1893**, 39, 436-443
- Rard, J.A. und S.L. Clegg, Review of Some Aspects of Electromotive Force Measurements for the cells:  $\text{Pt}|\text{H}_2(\text{g}, p^0)|\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})|\text{PbO}_2(\text{s})|\text{PbSO}_4(\text{s})|\text{Pt}$ , and  $\text{Pt}|\text{H}_2(\text{g}, p^0)|\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})|\text{Hg}_2\text{SO}_4(\text{s})|\text{Hg}(\text{l})|\text{Pt}$ , with  $p^0 = 0.1 \text{ MPa}$ , *J. Chem. Thermodyn.*, **1995**, 27, 69-98
- Reihs, C.M., D.M. Golden und M.A. Tolbert, Nitric Acid Uptake by Sulfuric Acid Solutions Under Stratospheric Conditions: Determination of Henry's Law Solubility, *J. Geophys. Res.*, **1990**, 95, 16545-16550
- Reiner, T. und F. Arnold, Laboratory flow reactor measurements of the reaction  $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{M} = \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{M}$ : Implications for gaseous  $\text{H}_2\text{SO}_4$  and aerosol formation in the plumes of jet aircraft, *Geophys. Res. Lett.*, **1993**, 20, 2659-2662
- Reiner, T. und F. Arnold, Laboratory investigations of gaseous sulfuric acid formation via  $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{M} = \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{M}$ : Measurement of the rate constant and product identification, *J. Chem. Phys.*, **1994**, 101, 7399-7407
- Reiss, H., The kinetics of phase transitions in binary systems, *J. Chem. Phys.*, **1950**, 18, 840-848
- Roedel, W., *Physik unserer Umwelt*, **1992**, 162-169 und 376-398, Springer
- Rubin, T.R. und W.F. Giauque, The Heat Capacities and Entropies of Sulfuric Acid and Its Mono- and Dihydrates from 15 to 300°K, *J. Am. Chem. Soc.*, **1952**, 74, 800-804
- Sabinina, L. und L. Terpuhow, Die Oberflächenspannung des Systems Schwefelsäure/Wasser, *Z. Phys. Chem.*, **1935**, A173, 237-241
- Sapožnikova, A., Über die Eigenschaften der Salpeterschwefelsäuregemische, *Z. Phys. Chem.*, **1904**, 49, 697-708
- Schäfer, K., Einleitung in: *Landolt Börnstein, Neue Serie IV/2*, **1968**, 1-9
- Schröder, F.P., B. Kärcher, A. Petzold, R. Baumann, R. Busen, C. Hoell und U. Schumann, Ultrafine aerosol particles in aircraft plumes: In situ observations, *Geophys. Res. Lett.*, **1998**, 25, 2789-2792
- Schumann, U., J. Ström, R. Busen, R. Baumann, K. Gierens, M. Krautstrunk, F.P. Schröder und J. Stingl, In situ observations of particles in jet aircraft exhausts and contrails for different sulfur-containing fuels, *J. Geophys. Res.*, **1996**, 101, 6853-6869
- Schumann, U., The impact of nitrogen oxides emissions from aircraft upon the atmosphere at flight altitudes - results from the AERONOX project, *Atmos. Environ.*, **1997**, 31, 1723-1733

- 
- Seinfeld, J., *Atmospheric chemistry and physics of air pollution*, **1986**, 307-399 und 475-482, Wiley Intersciences
- Smoluchowski, M. v., Versuch einer math. Theorie der Koagulationskinetik kolloidaler Lösungen, *Z. Phys. Chem.*, **1917**, 92, 129-169
- Spreiter, J.R. und A.H. Sacks, The rolling up of the trailing vortex sheet and its effect on the downwash behind wings, *J. Aeronaut Sci.*, **1951**, 18, 21-32
- Stockwell, W.R. und J.G. Calvert, The mechanism of the HO-SO<sub>2</sub> reaction, *Atmos. Environ.*, **1983**, 17, 2231-2235
- Strauss, B., T. Forkert und P. Wendling, On the climatic impact of contrails, in: Impact of Emissions from Aircraft and Spacecraft upon the Atmosphere, Herausgeber: U. Schumann und D. Wurzel, **1994**, *DLR-Mitteilung 94-06*, 396-400 (erhältlich bei DLR Bereich Managementdienste, Porz-Wahnheide, Linder Höhe, D-51147 Köln)
- Tabata, S., A simple but accurate formula for the saturation vapor pressure over liquid water, *J. Appl. Meteorol.*, **1973**, 12, 1410-1412
- Taleb, D.E., R. McGraw und Ph. Mirabel, Time Lag effects on the binary homogeneous nucleation of aerosols in the wake of an aircraft, *J. Geophys. Res.*, **1997**, 102, 12885-12890
- Taylor, G.P., Vapor Pressure of Aqueous Solutions of Nitric Acid, *Ind. Eng. Chem.*, **1925**, 17, 633-635
- Tremmel, H.G., H. Schlager, P. Konopka, P. Schulte, F. Arnold, M. Klemm und B. Droste-Franke, Observation and model calculations of jet aircraft exhaust products at cruise altitude and inferred initial OH emissions, *J. Geophys. Res.*, **1998**, 103, 10803-10816
- Tremmel, H.G. und U. Schumann, *Sensitivity studies on the uncertainty of simulated fuel sulfur conversion efficiencies in aircraft engines*, CHEMICON-Zwischenbericht ENV4-CT97-0620, erhältlich bei der Europäischen Kommission, DG XII, Brüssel, Belgien.
- Vandoni, R. und M. Laudy, Contribution à l'étude des mélanges sulfonitriques, *Mem. Serv. Chim. Etat*, **1944**, 31, 87-111
- Vollmer, M. und A. Weber, Keimbildung in übersättigten Gemischen, *Z. Phys. Chem.*, **1926**, 119, 277-301
- Wagman, D.D., W.H. Evans, V.B. Parker, R.H. Schumm, I. Halow, S.M. Bailey, K.L. Churney und R.L. Nuttall, Tables of Chemical Thermodynamic Properties - Selections for Inorganic and C<sub>1</sub> and C<sub>2</sub> Organic Substances in SI Units, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **1982**, 11, Suppl. 2
- Weibring, G. und R. Zellner, Chemistry in plumes of high-flying aircraft with H<sub>2</sub> combustion engines: a modelling study, *Ann. Geophysicae*, **1994**, 12, 403-408

- 
- Wyslouzil, B.E., K.L. Carleton, D.M. Sonnenfroh und W.T. Rawlins, Observation of hydration of single, modified carbon aerosols, *Geophys. Res. Lett.*, **1994**, 21, 2107-2110
- Yu, F.Q. und R.P. Turco, The role of ions in the formation and evolution of particles in aircraft plumes, *Geophys. Res. Lett.*, **1997**, 24, 1927-1930
- Yu, F.Q. und R.P. Turco, Contrail formation and impacts on aerosol properties in aircraft plumes: Effects of fuel sulfur content, *Geophys. Res. Lett.*, **1998**, 25, 313-316
- Yu, F.Q., R.P. Turco, B. Kärcher und F.P. Schröder, On the mechanisms controlling the formation and properties of volatile particles in aircraft wakes, *Geophys. Res. Lett.*, **1998**, 25, 3839-3842
- Zeldovich, J., Theory of the formation of a new phase, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.*, **1942**, 12, 525
- Zeleznik, F.J., A class of nonideal solutions, NASA, *Technical Paper 1929*, **1983**
- Zeleznik, F.J. und L.F. Donovan, A class of nonideal solutions II. Application to experimental data, NASA, *Technical Paper 1930*, **1983**
- Zeleznik, F.J., Thermodynamic Properties of the Aqueous Sulfuric Acid System to 350 K, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **1991**, 20, 1157-1200
- Zellner, R. und G. Weibring, Plume Chemistry of Commercial Traffic Aircraft, in: Impact of Emissions from Aircraft and Spacecraft upon the Atmosphere, Herausgeber: U. Schumann und D. Wurzel, **1994**, *DLR-Mitteilung 94-06*, 292-296 (erhältlich bei DLR Bereich Managementdienste, Porz-Wahnheide, Linder Höhe, D-51147 Köln)
- Zellner, R., G. Gleitsmann und G. Weibring, *Abschlußbericht zum DFG-Projekt C9 Ze 197/3 im Rahmen des SPP "Grundlagen der Auswirkungen der Luft- und Raumfahrt auf die Atmosphäre"*, **1997**
- Zellner, R., *Global Aspects of Atmospheric Chemistry*, **1999**, 183-254, Springer
- Zhang, R., P. J. Wooldridge und M. J. Molina, Vapor Pressure Measurements for the  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}$  Systems: Incorporation of Stratospheric Acids into Background Sulfate Aerosols, *J. Phys. Chem.*, **1993**, 97, 8541-8548
- Zlondo, M.A., S.B. Barone und M.A. Tolbert, Uptake of  $\text{HNO}_3$  on ice under upper tropospheric conditions, *Geophys. Res. Lett.*, **1997**, 24, 1391-1394
- Zlondo, M.A., S.B. Barone und M.A. Tolbert, Condensed-phase products in heterogeneous reactions:  $\text{N}_2\text{O}_5$ ,  $\text{ClONO}_2$  and  $\text{HNO}_3$  reacting on ice films at 185 K, *J. Phys. Chem., A*, **1998**, 102, 5735-5748

---

## Lebenslauf

Am 10. Mai 1967 erblickte ich als Sohn des Diplomchemikers, Dr. rer. nat. Günter Gleitsmann und der kaufmännischen Angestellten, Frau Hilke Gleitsmann (geb. Hoppe) in Krefeld das Licht der Welt.

Von August 1973 bis Juni 1977 besuchte ich die Städt. Grundschule in der Sollbrüggenstraße in Krefeld/Bockum.

Meine Schullaufbahn setzte ich von August 1977 an auf dem Gymnasium Fabritianum in Krefeld/Uerdingen fort. Dort legte ich im Juni 1986 in den Fächern Physik, Chemie, Französisch und Erdkunde die Reifeprüfung ab.

Vom 1.7.86 bis zum 30.9.87 leistete ich meinen Wehrdienst ab, und zwar bei einer Artillerieeinheit in Dülmen (Kreis Coesfeld).

Im Oktober 1987 nahm ich an der Rheinisch-Westfälisch Technischen Hochschule in Aachen das Studium der Physik mit den Schwerpunkten Festkörper- und Halbleiterphysik auf, welches mit einer Diplomarbeit zum Thema *n*- und *p*-Leitung epitaktisch gewachsener ZnSe-Schichten und der Gesamtnote "Sehr Gut" im September 1993 abgeschlossen wurde. Im Rahmen der Diplomarbeit entstanden auch vier Veröffentlichungen.

Seit Juni 1988 gehe ich einer nebenberuflichen Tätigkeit als Fachjournalist nach, u.a. bei den Zeitschriften Bahnprofil und Straßenbahnmagazin. Weiterhin erteile ich nebenberuflichen Nachhilfeunterricht in Mathematik und Physik.

Von Oktober 1993 bis August 1994 war ich als wissenschaftlicher Mitarbeiter im Forschungszentrum Jülich angestellt.

Im Februar 1995 nahm ich meine Tätigkeit im Arbeitskreis von Prof. Zellner an der Universität Gesamthochschule Essen auf. Schwerpunkte meiner Tätigkeit sind in erster Linie die Berechnung atmosphärisch relevanter Nukleationsprozesse und thermodynamischer Eigenschaften von Säuregemischen sowie die Programmierung in FORTAN und Pascal. In den Zeitraum dieser Tätigkeit fallen Antragstellung bzw. Bearbeitung von EU-Projekts (CHEMICON, PARTEMIS), Präsentationen auf vier internationalen Tagungen sowie bislang drei Veröffentlichungen in Fachjournalen. Weiterhin bin ich regelmäßig an Lehrveranstaltungen beteiligt.



---

## Publikationsliste

- Geurts, J., J. Hermans, G. Gleitsmann, K.-P. Geyzers, A. Schneider, M. Heuken und K. Heime, Gallium and Nitrogen Implantation in MOVPE-Grown ZnSe/GaAs, *Physica B*, **1993**, 185, 174-178
- Ammann, N., G. Gleitsmann, M. Heuken, K. Heime und P. Karduck, Investigation of Implanted Gallium Depth Distributions in  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$  by EPMA, *Mikrochim. Acta*, **1994**, 114, 165-173
- Gleitsmann, G., N. Ammann, J. Hermans, A. Schneider, J. Geurts, P. Karduck und M. Heuken, Comparison between Gallium-Implanted Layers of ZnSe and  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$  by Optical, Electrical and Electron-Beam Characterization Methods, *J. Cryst. Growth*, **1994**, 138, 324-330
- Hoffmann, A., R. Heitz, B. Lummer, C. Fricke, V. Kutzer, I. Broser, W. Taudt, G. Gleitsmann und M. Heuken, Incorporation of Nitrogen in ZnSe Grown by Metalorganic Vapor-Phase Epitaxy, *J. Cryst. Growth*, **1994**, 138, 379-384
- Gleitsmann G. und R. Zellner, A modelling study of the effects of different CCN on contrail formation, **1996**, Intern. Coll. "Impact of Aircraft Emissions upon the Atmosphere", Paris, 15-18 Oct. 1996 [erhältlich bei: ONERA, 29 avenue de la Division Leclerc, F-92320 Châtillon-Hauts-de-Seine, Frankreich]
- Gleitsmann, G. und R. Zellner, A modeling study of the formation of cloud condensation nuclei in the jet regime of aircraft plumes, *J. Geophys. Res.*, **1998**, 103, 19543-19555
- Gleitsmann, G. und R. Zellner, The effects of ambient temperature and relative humidity on particle formation in the jet-regime of commercial aircrafts. A modeling study, *Atmos. Environ.*, **1998**, 32, 3079-3087
- Gleitsmann, G. und R. Zellner, The aerosol dynamics of  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$  mixtures in aircraft wakes. A modeling study, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1999**, 1, 5503-5509